НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1018–1024

УДК 666.3-127546.712

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ ИЗ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, НАНЕСЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. И. В. Фадеева[1, *], В. А. Волченкова[1], А. А. Фомина[1], Г. В. Мамин[2], Д. В. Шуртакова[2], В. И. Калита[1]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия*

[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия*

**e-mail: fadeeva_inna@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.
После доработки 31.03.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

Гетерофазным синтезом с использованием механохимической активации получены марганецзамещенные трикальцийфосфаты ($Ca_3(PO_4)_2$, ТКФ) с различным содержанием марганца: от 0 до 1.49 мас. %. Содержание марганца определено методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии. Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК, ЭПР-спектроскопии, СЭМ. Керамические покрытия напыляли дуговым плазмотроном. Покрытия были охарактеризованы методами РФА и СЭМ с использованием энергодисперсионного анализа. Фазовый состав покрытий представлен α-ТКФ и гидроксиапатитом ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Показано, что ионы марганца встраиваются в кристаллическую решетку ТКФ. После выдерживания покрытий в физиологическом растворе при pH 7.4 в течение 90 суток марганец и фосфор в покрытиях не обнаруживаются. Фазовый состав покрытий после выдержки в физиологическом растворе представлен карбонатом кальция, что подтверждено энергодисперсионным анализом. Полученные покрытия на титановых имплантатах перспективны для использования в ортопедии и стоматологии.

Ключевые слова: марганец, покрытия на титане, трикальцийфосфат

DOI: 10.31857/S0002337X21090074

ВВЕДЕНИЕ

Использование кальцийфосфатных покрытий на имплантатах позволяет улучшить интеграцию имплантата с окружающей костной тканью [1]. Одним из предпочтительных способов повышения биосовместимости металлических имплантируемых изделий является формирование на их поверхности кальцийфосфатных покрытий [2]. Внедрение ионов с антибактериальными свойствами (Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) в структуру трикальцийфосфата (**ТКФ**) может придать покрытиям антибактериальную активность [3]. Ранее марганец замещенные ТКФ (MnТКФ) были синтезированы методом осаждения из водных растворов и исследованы комплексом физико-химических и биологических методов [4].

Плазменное напыление нашло широкое применение в качестве технологии нанесения покрытий на внутрикостные имплантаты за счет возможности получения покрытий с заданной пористостью и микрорельефом поверхности, это экономичный и производительный метод нанесения покрытий [5]. Среди кальцийфосфатных покрытий наиболее перспективны покрытия на основе ТКФ, который характеризуется хорошей биосовместимостью и способен частично резорбироваться в жидкостях организма. Ранее плазмохимическим методом [6, 7] покрытия из ТКФ были нанесены на титановые имплантаты. Исследованы внутрикостные имплантаты с четырьмя типами кальцийфосфатных покрытий на трехмерном капиллярно-пористом (**ТКП**) титане. Показано, что сдвиговая прочность имплантата с покрытием из гидроксиапатита (**ГА**) выше по сравнению с имплантатом без покрытия.

Разработана стратегия формирования биоактивных композиционных покрытий [8], состоящих из ТКП титанового покрытия и биоактивного покрытия на его поверхности, например ГА. ТКП-Ti состоит из гребней и впадин с высотой, равной высоте покрытия, общая пористость покрытия 46%. Особое ведение процесса напыле-

ния позволяет формировать гребни монолитного материала со сдвиговой прочностью покрытия 100 МПа. В этом случае биоактивное покрытие на поверхности ТКП-Ti получается плотным и прочным. Определялись режимы с максимальным коэффициентом использования порошка.

Для улучшения остеоинтеграции имплантата с окружающей костной тканью имплантат должен содержать поры определенного размера [6, 7]. В результате биорезорбции покрытия из ТКФ в среде организма происходит формирование пор, причем при введении в структуру ТКФ ионов марганца увеличивается скорость резорбции покрытия.

Целью настоящей работы явилось получение марганецсодержащих покрытий из ТКФ, определение в них марганца в количествах не более 1.5 мас. % и изучение физико-химических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТКФ и MnТКФ синтезировали методом механоактивации, как описано ранее [3]. В качестве исходных реагентов использовали свежепрокаленный оксид кальция “х. ч.” (“Химмед”, Россия), двухзамещенный фосфат аммония “ч. д. а.” (“Химмед”, Россия), тетрагидрат ацетата марганца “ч. д. а.” (“Химмед”, Россия), 25%-ный водный раствор аммиака (“Химмед”, Россия). Количества реагентов были рассчитаны в соответствии с реакцией

$$(3-x)\mathrm{CaO} + x\mathrm{Mn(CH_3COO)_2} + 2(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{HPO_4} \rightarrow \mathrm{Ca}_{3-x}\mathrm{Mn}_x(\mathrm{PO_4})_2, \quad (1)$$

где $x = 0$ или 0.1.

Рассчитанные согласно уравнению (1) количества исходных реагентов (для $x = 0$ – 16.8 г оксида кальция, предварительно прокаленного в течение 1 ч при 950°C, 26.4 г двухзамещенного фосфата аммония) помещали в тефлоновый барабан емкостью 0.5 см^3, загружали в барабан шары из диоксида циркония и проводили активацию в планетарной мельнице ПМ-1 в течение 30 мин при скорости вращения 200 об./мин. Для марганецзамещенного ТКФ с $x = 0.1$ в барабан добавляли 2.32 г тетрагидрата ацетата марганца. Через 30 мин в оба барабана добавляли по 200 см^3 дистиллированной воды и продолжали помол еще в течение 30 мин. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали, сушили в сушильном шкафу при 110°C до полного высыхания, после чего пропускали порошок через сито с диаметром ячейки 400 мкм, далее подвергали термообработке при 400°C для удаления сопутствующих продуктов реакции (ацетата аммония, остатков воды).

Керамический порошок, использованный для напыления, получали следующим образом. Синтезированный порошок прессовали в стальных пресс-формах при удельном давлении прессования 285 МПа, затем проводили обжиг при 1200°C в течение 4 ч. Спеченную керамику измельчали в планетарной мельнице помольными телами из ZrO_2 в течение 20 мин при скорости 300 об./мин, после чего отбирали фракцию 32–63 мкм с помощью набора сит. Частицы полученного керамического порошка MnТКФ характеризовались формой, близкой к округлой, и размерами в интервале 32–63 мкм.

Керамическое ТКФ-покрытие напыляли с использованием стандартной плазменной установки УПУ 3д с плазмотроном постоянного тока ПП-25 (ток дуги плазменной горелки 450 А, напряжение 65 В, расход аргона 26 л/мин и азота 8 л/мин, дистанция напыления 95 мм, размер частиц порошка для напыления 32–63 мкм, скорость перемещения образцов под плазмотроном 300 мм/с).

Отсутствие набора стандартных образцов исследуемых соединений для определения содержаний марганца ограничивает выбор методов анализа. Оптимальными методами являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (**АЭС–ИСП**) и атомно-абсорбционная спектроскопия (**ААС**), позволяющие определять марганец с высокой чувствительностью, избирательностью и воспроизводимостью в широком интервале концентраций.

Исследования проводились на последовательном АЭС–ИСП фирмы HORIBA JOBIN YVON, модель ULTIMA 2 (Франция–Япония) и на ААС фирмы Thermo Fisher Scientific, модель iCE 3000 (США). Элементный анализ твердых образцов выполняли методом АЭС на кварцевом спектрометре ИСП-30 (ЛОМО, Россия). Для возбуждения спектров анализируемых материалов использовался генератор дуги переменного тока ДГ-1.

Исследования с помощью электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) проводились на спектрометре ESP-300 фирмы Brucker (Германия), работающего в *X*-диапазоне СВЧ. Мощность СВЧ при измерениях составляла 60 мВт. Использовался прямоугольный резонатор ER 4102ST с модой колебаний СВЧ TE102, с катушками модуляции для реализации режима двойной модуляции. Частота модуляции – 100 кГц, амплитуда модуляции – 10 Гс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, порошок для нанесения покрытия является двухфазным (табл. 1). При нанесении покрытия из марганецзамещенного порошка ТКФ фазовый состав претерпевает изменения (табл. 1). Незначительно уменьшается содержание фазы α-ТКФ и, соответственно, незначительно увеличивается содержание ГА.

Таблица 1. Фазовый состав порошка и покрытия из марганецзамещенного ТКФ

Фазовый состав	Формула	Пр. гр.	*C*, мас. %	
			порошок	покрытие
ГА	$Ca_5(PO_4)_3OH$	*P*63/*m*	30.84	32.62
α-ТКФ	$Ca_3(PO_4)_2$	*P*63/*mmc*	69.16	67.38

Образцы ТКП-Ti в виде пластины размерами 2 × 2 × 0.5 мм помещались в центр резонатора. На образце без покрытия наблюдался слабый сигнал ЭПР (рис. 1, спектры *1*). Сигнал практически не зависит от ориентации в магнитном поле, а отсутствие выраженных линий позволяет отнести его к парамагнитным поверхностным дефектам. При нанесении покрытия ТКФ без марганца появлялась линия ЭПР, зависящая от ориентации образца в магнитном поле (рис. 1, спектры *2*). Эту линию можно разделить на две части от двух типов парамагнитных центров. Первый тип центров (рис. 1а, пунктирная линия) характеризуется изотропной линией ЭПР с $g = 2$ и, скорее всего, обусловлен неконтролируемыми примесями в ТКФ [9]. Для второго типа центра наблюдается линия ЭПР в ориентации пластины, параллельной направлению магнитного поля, имеющая средний $g = 3$ (на рис. 1б ее примерный вид показан пунктирной линией), а для перпендикулярной ориентации – $g = 2$. В случае нанесении покрытия из марганецзамещенного ТКФ наблюдается интенсивная линия с поведением, соответствующим второму типу центров.

Рассмотрим возможную природу второго типа центров. Обычно изменение линии ЭПР при вращении образца в магнитном поле свидетельствует о росте микро- или нанокристаллов с ориентацией одной из главных осей вдоль выделенного направления [10]. Однако на рентгеновских дифрактограммах образцов отсутствуют какие-либо “монокристаллические” пики, свойственные ориентированным кристаллитам. С другой стороны, известно, что пленки диоксида титана при допировании ионами Mn^{2+} приобретают ферромагнитные свойства [11]. Поэтому можно предположить, что при напылении ТКФ часть гранул ТКП-Ti окисляется за счет кислорода ТКФ, а высокая температура напыления способствует легированию гранул образующегося TiO_2 ионами железа, содержащимися в качестве неконтролируемой примеси в ТКФ или потоке аргона. В случае недопированного ТКФ таких ионов мало, соответственно, и сигнал ферромагнитного резонанса

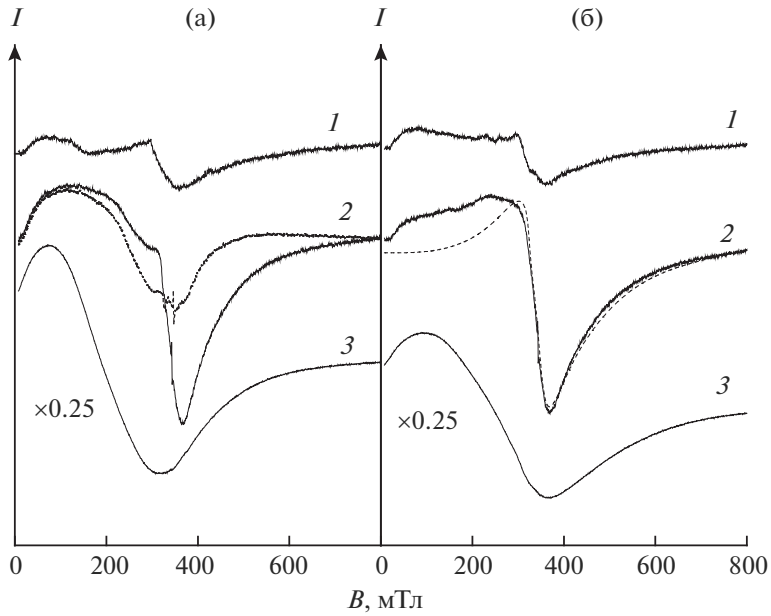

Рис. 1. Спектры ЭПР: *1* – образец ТКП-Ti без покрытия, *2* – образец ТКП-Ti с покрытием ТКФ (пунктиром показаны компоненты линии ЭПР), *3* – образец ТКП-Ti с покрытием из марганецзамещенного ТКФ (интенсивность сигнала уменьшена в 4 раза); а – ориентация плоскости пластины перпендикулярно магнитному полю, б – параллельно магнитному полю.

Таблица 2. Метрологические характеристики аналитических линий марганца, определяемого методами АЭС–ИСП и ААС

Метод анализа	λ, нм	Предел обнаружения, ppb (3σ)			Линейность графика, ppm	Оптимальный диапазон, ppm	S_r
		10%-ная HNO_3	10%-ная HNO_3 + + 100 ppm Ca	10%-ная HNO_3 + + 200 ppm Ca			
АЭС–ИСП	257.610	0.9	2.1	4.1	0–100	0.2–15	0.005
ААС	279.5	1.2	2.0	3.5	0–4	0.2–3	0.005

Таблица 3. Результаты определения марганца в материалах на основе фосфата кальция, полученные различными методами ($n = 10$, $P = 0.95$)

Образец	C, мас. %	S_r	C, мас. %	S_r	C, мас. %	S_r
	АЭС–ИСП		ААС		ЭСА	
Контрольный	≤0.001	0.20	≤0.001	0.20	≤0.002	0.30
Покрытие на титане	1.53	0.01	1.56	0.01	1.50	0.015
Исходный порошок 0.1 MnТКФ	5.21	0.008	5.18	0.009	5.25	0.010

(**ФМР**) слабый, для марганецзамещенного ТКФ происходит сильное допирование ионами марганца и наблюдается сильный сигнал ФМР. Как известно, для ориентации магнитного поля, перпендикулярной оси пластинки, в случае ферромагнетика происходит уменьшение резонансного поля (рис. 1а). В случае параллельной ориентации размагничивающий фактор возвращает резонансное поле, близкое к $g = 2$ (рис. 1б), что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, при плазменном напылении в приповерхностном слое ТКП-Ti окисляется и за счет внедрения ионов железа приобретает ферромагнитные свойства, которые можно использовать, к примеру, для термотерапии индукционным нагревом.

Найдены оптимальные аналитические параметры для АЭС–ИСП-определения марганца (мощность, расход аргона, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора). Выбрана свободная от спектральных наложений кальция аналитическая длина волны 257.610 нм. ААС определение марганца проводили в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени, где наблюдаются меньшие влияния матричного компонента кальция. В восстановительном пламени и на малой рабочей высоте пламени влияние кальция существенно возрастает. Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом. Измерение абсорбции марганца проводили при ширине щели монохроматора 0.2 нм на аналитической длине волны 279.5 нм.

Установлена концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка–распылитель. Для кальция благоприятной является концентрация не более 200 ppm.

Изучено влияние кальция на аналитические сигналы определяемого элемента. Найдены пределы обнаружения марганца в присутствии матричного элемента (табл. 2). Пределы обнаружения на фоне 200 ppm кальция значительно хуже таковых в чистых растворах (табл. 2). Картина влияния матричного элемента не одинакова для используемых методов анализа: АЭС–ИСП и ААС. Установлено. что в 0.1%-ном растворе ТКФ калибровочные графики линейны в интервале концентраций от 0.01 до 4 ppm при определении марганца методом ААС и от 0.01 до 100 ppm при использовании метода АЭС–ИСП и не совпадают с графиками, полученными для растворов, не содержащих матричный компонент. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией кальция, использовали метод интерактивного согласования матрицы. Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0.05–0.005 при содержании элемента от 1 до 10% и не превышает 0.13 при содержании элементов от 0.001 до 0.1% (табл. 3).

Из-за отсутствия стандартных образцов состава изучаемых соединений для подтверждения правильности полученных результатов определения марганца методами АЭС–ИСП и ААС проводили их сравнение с данными эмиссионного спектрального анализа (**ЭСА**). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами (табл. 3).

Используемые методы АЭС–ИСП и ААС требуют переведения анализируемых образцов в раствор. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот. Навески ТКФ и MnТКФ полностью растворялись в течение нескольких минут в 5 мл смеси концентриро-

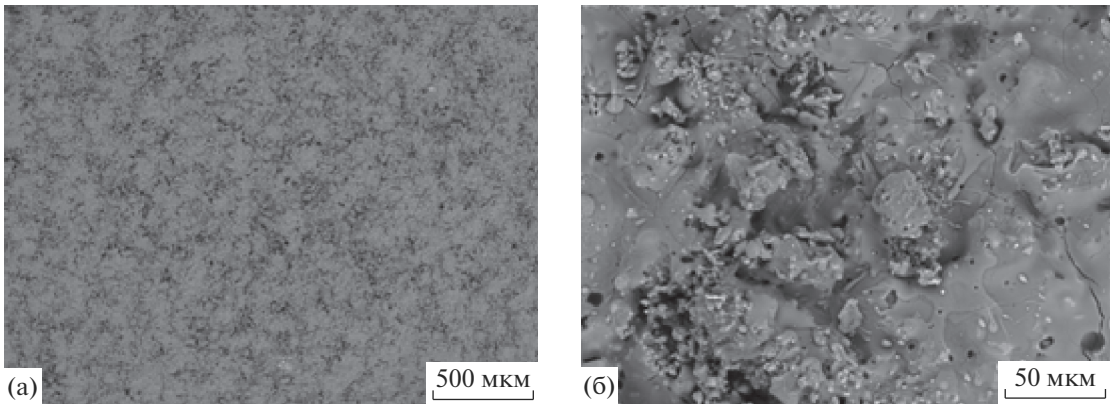

Рис. 2. Микроструктура покрытия из ТКФ.

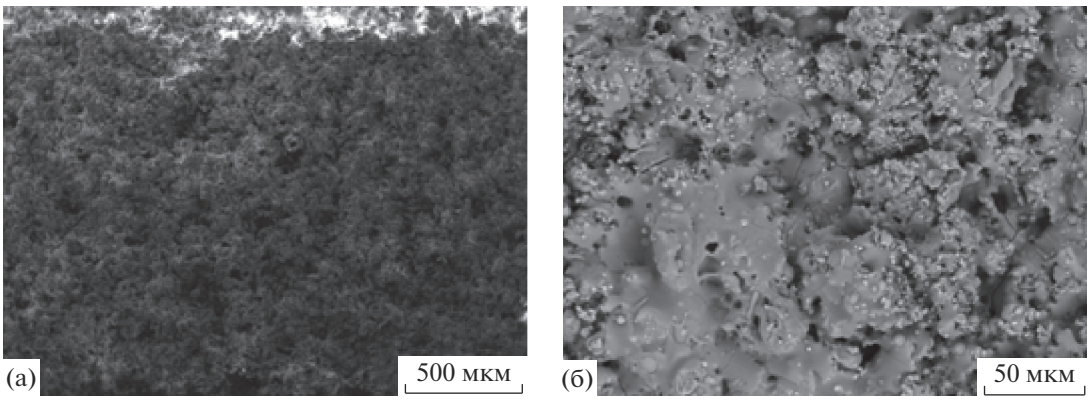

Рис. 3. Микроструктура покрытия из марганецзамещенного ТКФ.

ванных хлороводородной и азотной кислот (10 : 1) при умеренном нагревании. Стандартные растворы марганца готовили из металла высокой степени чистоты или из фиксанала фирмы Merk с концентрацией марганца 1.00 мг/мл [12].

АЭС–ИСП и ААС являются взаимодополняющими методами определения марганца, позволяющими провести экспресс-анализ без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов определять содержание марганца в широком диапазоне концентраций (от 0.001 до 10%) с хорошими метрологическими характеристиками в материалах на основе ТКФ.

Микроструктура покрытия из ТКФ (рис. 2) однородная, поры мелкие, размер пор 1–3 мкм. Микроструктура покрытия из марганецзамещенного ТКФ (рис. 3) отличается от покрытия из ТКФ: она менее однородная (рис. 3а), представлена кристаллами разной формы. Как и в случае покрытия без марганца, при большом увеличении видны участки расплавленного материала (рис. 3б).

После нанесения покрытия из MnТКФ на титановые подложки плазменно-химическим способом концентрация марганца в покрытии, определенная методами АЭС–ИСП и ААС а также энергодисперсионным анализом (EDX), снизилась. Однако метод EDX дал завышенные результаты, 2.29 мас. %, по сравнению с методами АЭС–ИСП и ААС – 0.15 и 0.17 мас. % (табл. 3). Такое различие в содержании марганца можно объяснить тем, что поверхность покрытия из MnТКФ не является идеально ровной, в связи с чем метод EDX в данном случае неприменим.

После выдерживания покрытий в физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер, в течение 90 суток в их структуре произошли изменения (рис. 4): исчезли участки расплавленного материала, что связано с его растворением в физиологическом растворе.

Микроструктура покрытий из марганецсодержащего ТКФ также претерпела изменения (рис. 5). При увеличении ×5000 видны группы пластинчатых кристаллов, объединенных в “розетки”, которые по форме напоминают кристаллы октакальцийфосфата (**ОКФ**), описанные в работе [13].

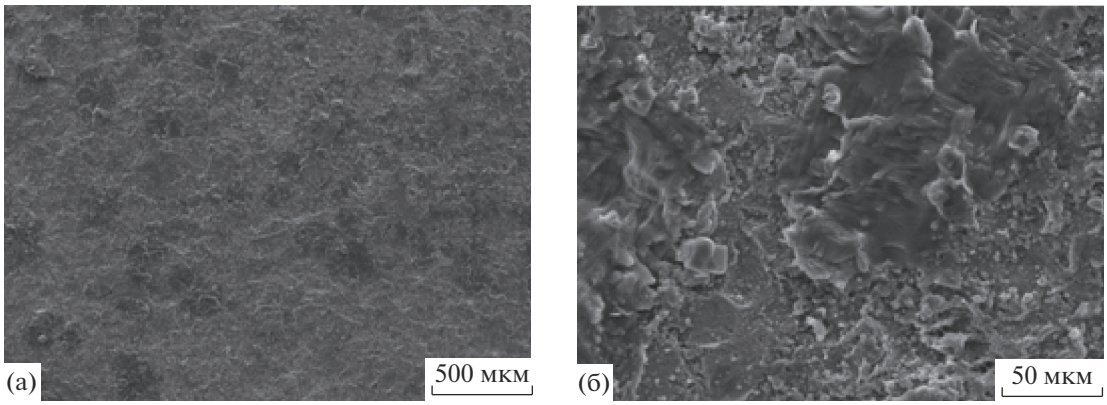

Рис. 4. Микроструктура покрытия из ТКФ после выдерживания в физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер, в течение 90 суток.

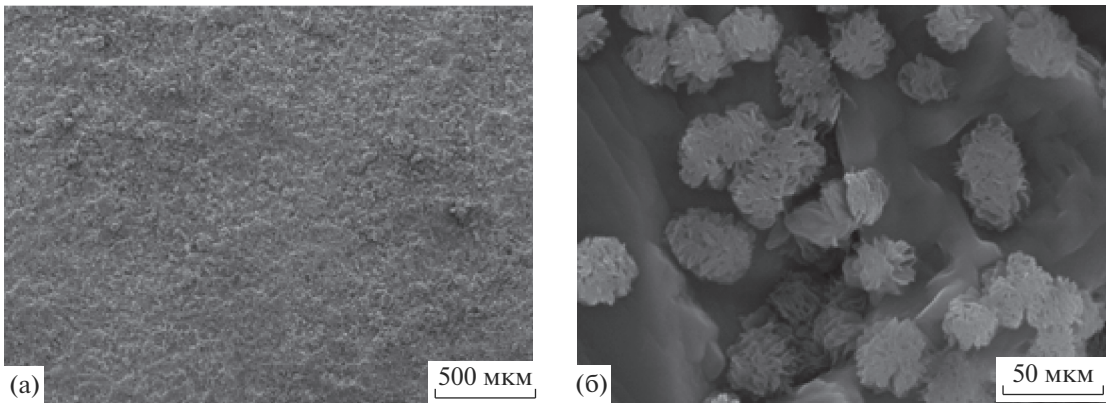

Рис. 5. Микроструктура покрытия из MnТКФ после выдерживания в физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер, в течение 90 суток.

На основании анализа на содержание марганца и фосфора после выдерживания покрытий в физрастворе в течение 90 суток всеми использованными методами установлено, что марганец и фосфор в них отсутствуют. В связи с этим фактом можно сделать вывод, что покрытие в процессе выдерживания в физиологическом растворе резорбируется, кроме того, происходит химическая трансформация ТКФ в карбонат кальция, который формируется за счет углекислого газа из воздуха

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3CO_2 + 3H_2O \rightarrow \rightarrow 3CaCO_3 + 2HPO_4^{2-} + 4H^+. \quad (2)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовый состав покрытий из марганецзамещенного ТКФ незначительно отличается от фазового состава порошка, использованного для напыления. Как в порошке, так и в покрытии присутствуют две основные кристаллические фазы: ГА (31–33 мас. %) и α-ТКФ (67–69 мас. %).

При нанесении покрытия из исходного порошка содержание марганца, определенное методами АЭС-ИСП и ААС, снизилось от 5.2 до 1.5 мас. %. В результате плазменно-химического напыления происходит формирование α-ТКФ из β-ТКФ, который был использован для напыления.

После выдерживания покрытий из марганецзамещенного ТКФ в физиологическом растворе в течение 90 суток марганец и фосфор в покрытии не обнаруживаются.

Методами АЭС–ИСП, ААС и EDX установлено, что после выдержки покрытий из марганецзамещенного ТКФ в физиологическом растворе в течение 90 суток происходит их резорбция с формированием карбоната кальция из фосфата кальция. В процессе выдержки в физиологическом растворе при pH 7.4 в покрытии формируется ОКФ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

ЭПР-измерения выполнены за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету, в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В.* Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16–26.
2. *Pommer A., Muhr G., David A.* Hydroxyapatite-Coated Schanz Pins in External Fixators Used for Distraction Osteogenesis // J. Bone Jt.Surg. Am. Vol. A. 2002. V. 4. P. 1162–1166.
3. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А. и др.* Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745.
4. *Rau J.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barbaro K. et al.* Sic Parvis Magna: Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate and Its Biophysical Properties // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. № 12. P. 6632–6644.
5. *Tsui Y.C., Doyle C., Clyne T.W.* Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates Part 1: Mechanical Properties and Residual Stress Levels // Biomaterials. 1998. V. 19. № 22. P. 2015–2029.
6. *Калита В.И., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Маланин Д.А. и др.* Структура и сдвиговая прочность имплантатов с плазменными покрытиями // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 6. С. 30.
7. *Родионов И.В.* Способ получения оксидного биосовместимого покрытия на чрекостных имплантатах из нержавеющей стали: Патент РФ № 2519095. Заявл. 2013114973/15, 03.04.2013.
8. *Калита В.И.* Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28–45.
9. *Iskhakova K., Murzakhanov F., Mamin G.V., Putlayev V.I., Klimashina E.S., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barinov S.M., Maltsev A., Bakhteev S., Yusupov R.V., Gafurov M.R., Orlinskii S.B.* Studying Metal Impurities (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}) in Calcium Phosphates by Electron Paramagnetic Resonance // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2018. V. 155. № 1. P. 12002.
10. *Baranov P.G., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Romanov N.G., Babunts R.A., Shakhov F.M., Kidalov S.V., Vul' A.Ya., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I.* Enormously High Concentrations of Fluorescent Nitrogen-Vacancy Centers Fabricated by Sintering of Detonation Nanodiamonds // Small. 2011. V. 7. № 11. P. 1533–1537.
11. *Joo K., Young K., Parka R., Han J. et al.* Room-Temperature Ferromagnetic Properties in Mn-Doped Rutile TiO_2-Thin Films // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. P. e215–e218.
12. *Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я.* Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. С. 25–28.
13. *Rau J.V., Fosca M., Komlev V.S., Fadeeva I.V. et al.* In Situ Time-Resolved Studies of Octacalcium Phosphate and Dicalcium Phosphate Dihydrate in Simulated Body Fluid: Cooperative Interactions and Nanoapatite Crystal Growth // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3824–3834.