

Структура и фазовый состав плазменных покрытий гидроксиапатита

**В. И. Калита, А. А. Радюк, Д. И. Комлев, В. С. Комлев,
В. Ф. Шамрай, А. Б. Михайлова, В. Н. Соколов,
М. С. Чернов, Т. Р. Чуева, Н. В. Гамурар**

Исследованы изменения структуры, фазового состава плазменного покрытия гидроксиапатита (ГА) при напылении при начальных температурах титановой подложки 20 и 550 °С и дистанциях напыления 95 и 150 мм. Проведен анализ структуры ГА покрытий методом растровой электронной микроскопии и оптической микроскопии. Установлены температуры перехода ГА покрытий в равновесное состояние с выделением тепла при температурах 615 – 727 °С методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При напылении на подложку с начальной температурой 20 °С на дистанции напыления 95 мм в ГА покрытии фиксируется наноструктура с размером кристаллитов 21 нм. При увеличении дистанции напыления до 150 мм повышается неравновесность фазового состава, размер кристаллитов уменьшается до 12 нм, содержание ГА снижается с 72 до 61 %, тетракальцийфосфата (ТТКФ) — с 10 до 5 %, а содержание α -трикальцийфосфата (α -ТКФ) увеличивается с 17 до 30 %. При напылении покрытия на подложку с начальной температурой 550 °С при дистанции напыления 95 мм не фиксируется высокотемпературная α -ТКФ фаза, содержание ТТКФ увеличивается в 2 раза, размер кристаллитов ГА фазы достигает 36 нм при их размере в напыляемом порошке 75 нм. ГА покрытие имеет дендритную микроструктуру и не имеет теплового эффекта ДСК при нагреве при начальной температуре подложки 550 °С.

Ключевые слова: покрытие гидроксиапатита, атмосферное плазменное напыление, подогрев титановой подложки, рентгеновский дифракционный анализ, размер кристаллитов, ДСК, РЭМ.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-4-26-36

Введение

Система имплантат – костная ткань является сложным вариантом композиционного материала, граница раздела в котором формируется при врастании новой костной ткани в поверхность имплантата. Поверхность имплантата создают с одновременным учетом многих факторов в области механики нагружения, плазменного напыления и медицины [1]. Имплантаты чаще формируют из титана (Ti), который биоинертен и имеет небольшой удельный вес. Проблемы использования Ti связаны с десятикратной разницей модуля его упругости по сравнению с костной тканью и отсутствием между ними прочной химической связи. Пористые

плазменные покрытия имеют модуль упругости от 0,04 – 0,25 от модуля упругости монолитного Ti и развитую поверхность. Традиционные пористые Ti покрытия состоят из частиц с малой степенью деформации и имеют низкие механические свойства. Для улучшения взаимодействия с костной тканью на Ti покрытия наносят гидроксиапатит (ГА) или Ti и ГА наносят совместно [1]. Требования к структуре ГА покрытия не определены окончательно, несмотря на 30-ти летние исследования [1, 2]. ГА покрытие должно быть плотным и прочным и одновременно иметь пористость в поверхностном слое, что сложно реализовать на практике [1]. ГА покрытие имеет недостаточную прочность для передачи механической нагрузки с имплантата на

костную ткань, особенно в условиях циклической нагрузки [3]. Применение Ti подслоя увеличивает адгезию GA покрытия, его напыляют пористым или плотным [1, 2]. В настоящее время плазменные биоактивные покрытия формируют из относительно плотных слоев Ti и GA и механическая нагрузка от кости к имплантату передается через GA покрытие [1, 2]. Авторы данной статьи предложили трехмерные капиллярно-пористые (ТКП) Ti покрытия в виде гребней с высотой равной высоте покрытия и впадин [4]. Это ТКП Ti покрытие с нетрадиционной пористой структурой при толщине 900 мкм имеет следующие характеристики поверхности: среднее арифметическое отклонение профиля $R_a = 359$ мкм, наибольшая высота профиля $R_z = 824$ мкм при отношении $R_a/R_z = 0,436$, при удельной поверхности покрытия $858,4$ мкм²/мкм [4]. Для традиционного Ti покрытия на внутрикостных имплантатах эти характеристики равны $R_a = 28,9$ мкм, $R_z = 144,9$ мкм при отношении $R_a/R_z = 0,199$, при удельной поверхности покрытия 71 мкм²/мкм [4]. Во впадинах ТКП Ti покрытия сосредоточен основной поровый объем покрытия — 50 %. Средняя ширина впадин 600 мкм благоприятна для врастания и функционирования новой костной ткани. Гребни формируются из расплавленных частиц. Режимы напыления позволяют создавать гребни с прочностью близкой к прочности монолитных материалов, сдвиговая прочность такого покрытия составляет 110 МПа, что более чем в два раза выше традиционных пористых титановых покрытий [4].

Напыление GA покрытия на ТКП Ti покрытие позволяет получать композиционное биоактивное ТКП Ti – GA покрытие. Поскольку пористость сформирована в ТКП Ti покрытии, то GA покрытие надо напылять плотным, прочным и с равновесной структурой для длительного использования имплантата в живом организме. Прочные GA покрытия можно формировать при достаточном уровне активации напыляемых GA частиц и Ti подложки (покрытия). Режимы напыления прочного и плотного GA покрытия достигаются при максимальном значении коэффициента использования порошка (КИП), когда максимальное количество напыляемых частиц соударяются с подложкой в расплавленном состоянии. Такие частицы нагреты в плазме на 800 °C выше температуры плавления и находятся в активном состоянии [1, 2]. Активность подложки повышают ее предварительным подогревом до 600 °C [1, 2]. Микротвердость границы GA покрытие – Ti подложка увеличивается с 230 до 300 кГ/мм² при повышении температуры подогрева

с 300 до 550 °C [5]. Сдвиговая прочность ТКП Ti – GA покрытия достигает 90 МПа [5]. Разработанный процесс напыления композиционного ТКП Ti – GA покрытия включает стадию напыления GA покрытия сразу после напыления ТКП Ti, которое в этот момент имеет температуру до 600 °C.

Остается открытым вопрос структурного состояния GA покрытия при разработанной технологии плазменного напыления композиционного ТКП Ti – GA покрытия. Проблема стабильности GA покрытия в живом организме существует, и она очень важна при длительной эксплуатации имплантата [1]. Неравновесные трикальцийфосфат (ТКФ), тетракальцийфосфат (ТТКФ) и аморфная фазы в покрытии имеют высокие скорости растворения в живом организме, что снижает прочность соединения имплантата с костной тканью [1]. Неравновесные фазы переводятся в равновесное состояние при термической или гидротермической обработке при температурах 500 – 900 °C. Однако при такой термообработке образуются трещины, вследствие уменьшения объема GA и разности КТР GA и металлического имплантата [1]. Стабильное равновесное GA покрытие может быть получено напылением на предварительно подогретую Ti подложку (покрытие). Особенность формирования неравновесной аморфной или наноструктуры в GA покрытиях определяется химическим составом, близким к эвтектике, и высокими скоростями охлаждения при плазменном напылении — до 10^8 К/с. Дополнительная особенность перехода из неравновесного состояния плазменного GA покрытия в равновесное определяется восстановлением химического состава GA за счет частично потерянных при напылении ОН групп.

Цель настоящего исследования — установление структуры и фазового состава GA покрытия с разной степенью равновесности при напылении на Ti подложки с начальной температурой 20 и 550 °C на дистанциях напыления 95 и 150 мм.

Материалы и методика эксперимента

Химический продукт GA в состоянии после термической обработки при 400 °C анализировали для сравнения с порошком для напыления и покрытиями. Продукт химического синтеза GA прессовали при комнатной температуре и спекали при 1250 °C, 6 ч. Полученный спек дробили в порошок с размером частиц 25 – 63 мкм. Стандартную универсальную плазменную установку УПУ-3д с плазмотроном ПП-25 использовали для формирования покрытий Ar-N плазмой. Основные эксперименты

Режимы напыления ГА покрытий

Table 1

№ образца	Дистанция напыления, H , мм	Температура подложки, T , °C	Характеристики плазмотрона					Толщина покрытия, мм	Коэффициент использования порошка (КИП), %	Методы анализа
			U , В	I , А	N , кВт	Q_{Σ} , л/мин	Q_N , л/мин			
1	150	20	64	400	25,6	32	11	0,15	80	ДСК, X
2	95	20	64	400	25,6	32	11	0,15	85	ОМ, СЭМ, ДСК, X
3	95	550	66	400	26,4	32	11	0,15	66,1	ОМ, СЭМ, ДСК, X

Примечание: ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, X — дифракция рентгеновских лучей, ОМ — оптическая микроскопия, СЭМ — сканирующая электронная микроскопия, U — напряжение в дуге плазмотрона, I — ток дуги плазмотрона, Q_{Σ} — общий расход плазмообразующего газа, Q_N — расход азота.

выполняли напылением ГА порошка на титановые подложки размером $1,5 \times 30 \times 120$ мм. Для большей устойчивости начальной температуры, подложки закрепляли на стальных пластинах размером $5 \times 50 \times 160$ мм. Подложки перед напылением обрабатывали абразивом Al_2O_3 со средним размером 700 мкм.

Часть подложек перед напылением подогревали до 550 °C в муфельной печи (табл. 1). Покрытия в процессе напыления не охлаждали. Поперечные сечения покрытий анализировали методами оптической (ОМ) и растровой электронной микроскопии (СЭМ) на LEO 1450VP. Покрытия для рентгеновского и ДСК исследований измельчали в агатовой ступке до размеров менее 100 мкм. Анализ образцов методом ДСК проводили на

микрокалориметре Setaram Setsys Evolution в атмосфере аргона при скорости нагрева 20 °C/мин. Фазовый состав, периоды решетки и размер кристаллитов для напыляемого порошка и покрытий из него определяли методом рентгеновского анализа на дифрактометре “UltimaIV Rigaku” (Япония). Режимы съемки: $Cu K_{\alpha}$ -излучение по методу Брегга – Брентано, интервал по 2θ (град.): 9 – 125, шаг съемки 0,02, экспозиция на точку съемки 2 с.

Результаты

Коэффициент использования порошка (КИП) при напылении ГА покрытий варьировался в пределах от 66 до 85 % (табл. 1). Макроструктура покрытий — плотная, состоящая преимущественно

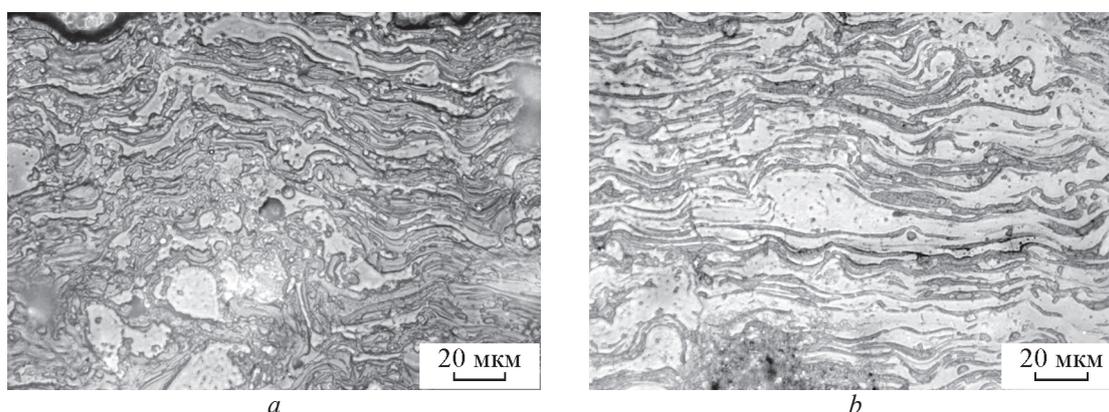


Рис. 1. ОМ изображения микроструктуры ГА покрытия при напылении на Ti подложку при начальной температуре, °C: a — 20, образец 2, b — 550, образец 3.

Fig. 1. Microstructure of a HA coating upon deposition on Ti substrate at initial temperature, °C: a — 20, sample 2, b — 550, sample 3.

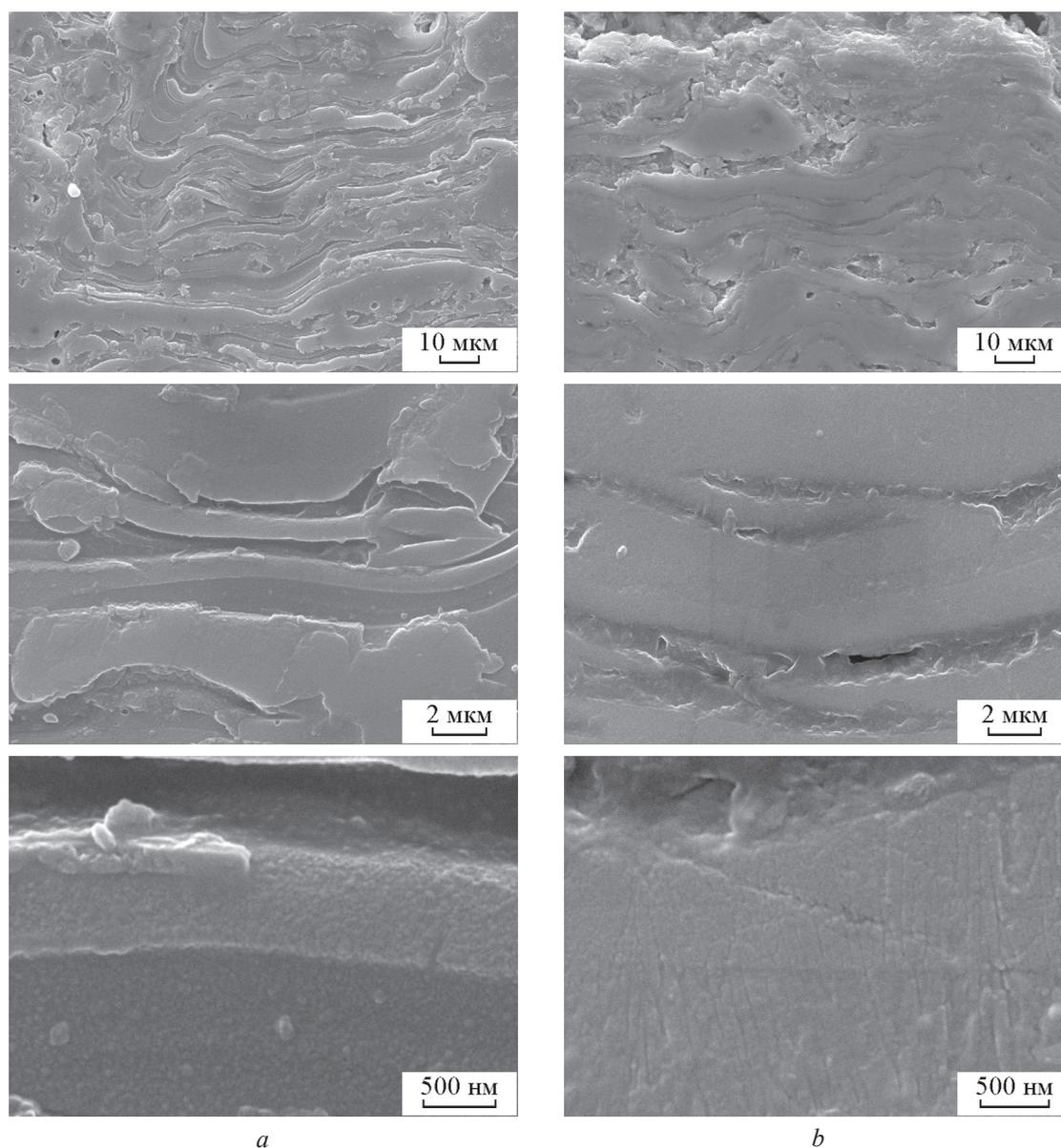


Рис. 2. СЭМ изображения микроструктуры ГА покрытий, напылённых на подложки с начальной температурой, °С: *a* — 20, образец 2, *b* — 550, образец 3. Центры изображений покрытий на фотографиях совпадают.

Fig. 2. Microstructure of HA coatings deposited on substrates with an initial temperature, °C: *a* — 20, sample 2, *b* — 550, sample 3. The centers of the images of the coatings in the photographs coincide.

но из дискообразных частиц толщиной до 6 мкм, которые в ОМ изображениях имели “белую” или “серую” окраску (рис. 1).

В шлифе поперечного сечения покрытия поверхность “серых” частиц лежит ниже поверхности “белых” частиц. Средняя толщина серых частиц при напылении без подогрева подложки равна 2,5 мкм, а белых — 4,3 мкм. При напыле-

нии на подогретую до 550 °С подложку толщина серых частиц равна 2,2 мкм, белых — 4,1 мкм. Содержание серых частиц выше при напылении на подложку без предварительного подогрева равно 64 %, а для образца с начальной температурой подложки 550 °С — 36 %. Детали микро- и субструктуры ГА покрытий анализировали СЭМ. Округлые объекты с размером менее 100 нм обнаружили в

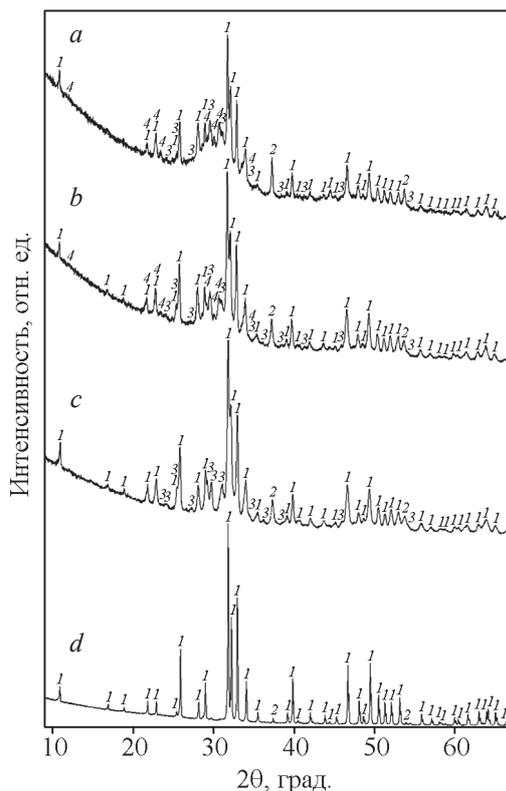


Рис. 3. Рентгенограммы ГА: *a* — покрытие, начальная температура подложки 20 °С, дистанция 150 мм, образец 1; *b* — покрытие, начальная температура подложки 20 °С, дистанция 95 мм, образец 2; *c* — покрытие, начальная температура подложки 550 °С, дистанция 95 мм, образец 3; *d* — порошок для напыления. Обозначения фаз: 1 — ГА, 2 — CaO, 3 — $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, 4 — $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of HA: *a* — coating, initial substrate temperature 20 °C, distance 150 mm, 1 sample; *b* — coating, initial substrate temperature 20 °C, distance 95 mm, sample 2; *c* — coating, initial substrate temperature 550 °C, distance 95 mm, sample 3; *d* — powder for spraying. The phases are designated by numbers: 1 — HA, 2 — CaO, 3 — $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, 4 — $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

структуре покрытия напыленного на подложку с начальной температурой 20 °С (рис. 2*a*). Дендриты с шириной 100 нм с ориентацией перпендикулярно поверхности тепловода обнаружили в структуре покрытия напыленного на подложку с начальной температурой 550 °С (рис. 2*b*). Последующие напыленные частицы в покрытии наследовали дендриты нижележащей частицы (рис. 2*b*).

Локальный химический анализ напыленных частиц покрытия выполнили методом СЭМ. Отношение Са/Р для покрытия с начальной тем-

пературой подложки 20 °С равно 1,42 – 1,87 при среднем значении для девяти измерений 1,56. Отношение Са/Р для покрытия с начальной температурой подложки 550 °С равно 1,43 – 1,88 при среднем значении для шести измерений 1,62. Теоретические значения отношения Са/Р для исследованных фаз равны: ГА = 1,67; ТКФ = 1,5; ТТКФ = 2,0. Разницу экспериментальных отношений в исследованных покрытиях объяснили разным химическим составом и содержанием ТТКФ, ТКФ фаз в напыленных частицах покрытий. Отношение Са/Р повышается с увеличением мощности плазматрона при плазменном напылении [1]. Можно предположить, что разный химический состав напыленных частиц покрытия определяется размерами напыляемых частиц (25 – 63 мкм), а также их расположением в плазменной струе. В этом случае должно существовать распределение химического состава, аналогичное распределению Гаусса, которое в определенной степени определяет гало на рентгенограмме, что чаще исследователи трактуют только как существование аморфной фазы.

Методом рентгенофазового анализа ГА покрытий напыленных на неподогретую подложку зафиксирована неравновесная структура (рис. 3*a*, 3*b*). Содержание ГА в покрытии уменьшается с увеличением дистанции напыления с 95 до 150 мм в связи с частичным разложением ГА фазы на α -ТКФ, ТТКФ и оксид кальция и потерей гидроксильной группы при напылении на не подогретые подложки. Следует отметить, что в наших экспериментах оксид кальция, видимо, “наследуется” от порошка для напыления. Соотношение содержания между α -ТКФ и ТТКФ фазами зависит от дистанции напыления и начальной температуры подложки. Максимальная дистанция напыления — 150 мм, и не подогретая подложка видимо определяют формирование неравновесного состояния частиц в покрытии, содержание этих фаз равно α -ТКФ — 30,1 % и ТТКФ — 5,5 %. При уменьшении дистанции до 95 мм содержание высокотемпературной α -ТКФ фазы снижается в 2 раза, ТТКФ фазы — увеличивается в 2 раза. При напылении на предварительно подогретую до 550 °С подложку формируется более равновесное состояние ГА покрытия. Фазовый состав покрытия стремится к равновесному состоянию под действием тепловых потоков от плазмы, подложки и напыляемых частиц. α -ТКФ фаза не фиксируется, содержание ТТКФ фазы повышается в 1,5 раза.

Химический ГА продукт, полученный из раствора после термической обработки 400 °С имеет минимальный размер кристаллитов 8 нм, ко-

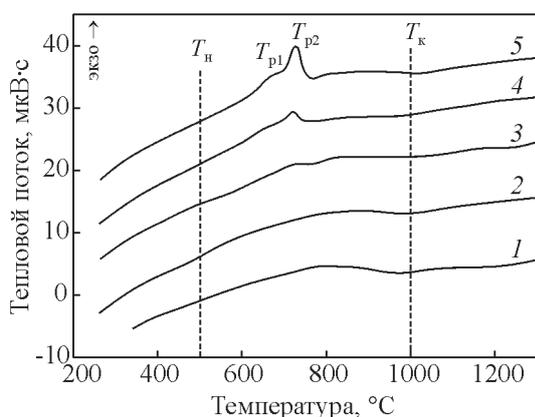


Рис. 4. ДСК анализ ГА покрытий и порошков: 1 — химический ГА продукт, образец 4; 2 — порошок для напыления, образец 5; 3 — покрытие, начальная температура подложки 550 °С, дистанция 95 мм, образец 3; 4 — покрытие, начальная температура подложки 20 °С, дистанция 95 мм, образец 2; 5 — покрытие, начальная температура подложки 20 °С, дистанция 150 мм, образец 1.

Fig. 4. DSC diagrams of HA coatings and powders: 1 — chemical HA product, sample 4; 2 — powder for spraying, sample 5; 3 — coating, initial substrate temperature 550 °C, distance 95 mm, sample 3; 4 — coating, initial substrate temperature 20 °C, distance 95 mm, sample 2; 5 — coating, initial substrate temperature 20 °C, distance 150 mm, 1 sample.

торый увеличивается в порошке для напыления до 74,6 нм после спекания при 1250 °С, 6 ч. При напылении на неподогретую подложку на дистанции 150 мм размер кристаллитов ГА в покрытии минимален — 12 нм, вследствие уменьшения тепловых потоков от плазмы, от предварительно подогретой подложки и напыляемых частиц.

Все образцы порошков и покрытий имеют на кривых ДСК небольшой размытый по температурному интервалу тепловой эффект в диапазоне температур от 500 до 1000 °С (рис. 4). Для порошков, образцы 4 и 5 нет локальных тепловых эффектов перехода из неравновесного в равновесное состояние. Такой локальный тепловой эффект отсутствует и для образца 3, который был нанесен на подложку с начальной температурой 550 °С с расстояния 95 мм, но для этого покрытия есть “отметка” при температуре 723 °С (рис. 4, кривая 3). Заметные тепловые эффекты на кривых ДСК с пиковой температурой 720 и 727 °С есть для образцов 1 и 2 соответственно, которые были нанесены на подложки с начальной температурой 20 °С (рис. 4, кривые 4 и 5). Площадь от теплового эффекта повышается на ДСК кривых при увеличении

дистанции напыления с 95 до 150 мм за счет уменьшения теплового воздействия плазмы на покрытие. Температуры начала перехода неравновесной фазы в равновесное состояние — T_x , для этих двух образцов равны 615 и 618 °С соответственно. Для образца 3 эта температура имеет более высокое значение — $T_x = 685$ °С, что, по-видимому, связано с переходом неравновесной фазы в равновесное состояние уже при напылении на предварительно нагретую до 550 °С подложку.

Обсуждение

Повышение предварительного подогрева T_i подложки с 20 до 550 °С увеличивает микротвердость границы ГА покрытие – T_i подложка с 2,32 до 3,07 ГПа [5]. Высокие скорости охлаждения определяют формирование неравновесной (аморфной) структуры в ГА покрытии. Дальнейшее повышение температуры подогрева подложки может снижать скорость охлаждения при затвердевании напыляемых частиц. Аморфная фаза в ГА покрытии не фиксируется при напылении на нагретую до 800 °С T_i подложку, что в работе [6] объяснили снижением скорости охлаждения. Температура покрытия повышается в процессе напыления в зависимости от воздействия плазмы и напыляемых частиц. Температура покрытия в процессе напыления достигает 450 °С при начальной температуре подложки 20 °С [6]. Температура ГА покрытия во время напыления могла достигать в этом случае 900 °С при исходной температуре подложки 550 °С в наших экспериментах. Аморфная (неравновесная) фаза в ГА покрытии при такой температуре может и не формироваться. При исходной температуре подложки 550 °С размер кристаллитов в ГА фазе повышается до 36 нм по сравнению с размером кристаллитов при напылении на не подогретую подложку 12 нм. Полученные размеры кристаллитов в нашей статье соответствуют литературным данным, размер кристаллитов равен 20 нм и 34 нм после термообработки, соответственно при 600 и 900 °С [7]. Описанные выше физические явления определяют формирование структуры ГА покрытия.

Фаза ГА может перейти из аморфного состояния в нанокристаллическое состояние при комнатной температуре сразу после химического синтеза порошка [8]. Это следует учитывать при анализе формирования фазового состава ГА покрытия. В нашем случае химический продукт ГА после синтеза и обработки при 400 °С не имеет теплового эффекта выделения тепла от перехода в равновесное

состояние (рис. 4). Размер кристаллитов в этом образце составляет 8 нм. Нанокристаллические фазы были обнаружены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), с использованием либо Siemens Elmiskop 1 при 80 кВ, либо электронного микроскопа AEL6B при 60 кВ, однако в спектрах дифракции рентгеновских лучей по-прежнему видна только аморфная фаза [8]. ГА материал имеет эвтектический состав и при закалке из жидкого состояния может формировать аморфное состояние, при распаде которой формируются фазы ГА, ТКФ и ТТКФ. Последние две фазы имеют большую растворимость, чем ГА фаза. Травление ТКФ и ТТКФ фаз происходит при шлифовке с использованием воды. Мы предположили, что объемы серых и белых частиц покрытия в нашем исследовании могут затвердевать при разных скоростях охлаждения. Разность по времени падения следующих частиц на покрытие и разные температуры напыляемых частиц могут вызывать разницу в скорости их охлаждения при затвердевании на подложке. Серые частицы могут быть в аморфном состоянии или уже при формировании покрытия перейти в наноструктурное состояние с минимальным размером кристаллитов. Белые и серые частицы также ранее наблюдали в ГА покрытиях [9 – 11]. Все частицы приобретают белую окраску после термообработки при 600 °С [10]. Содержание белых частиц после термообработки при 500 °С не превышало 15 %. Содержание белых частиц увеличивалось до 65 % после термообработки при 600 °С и до 90 % после термообработки при 650 °С [9, 12]. Предположение о формировании наноструктурного состояния при низкой температуре подложки подтверждается отсутствием текстуры покрытий, напыленных при начальной температуре подложки 20 °С, по сравнению с покрытиями, нанесенными на подложку при начальной температуре 550 °С [13]. Можно предположить, что кристаллиты с наноразмерами формируются из аморфной фазы под действием не направленного теплового источника (окружающего частицы покрытия) уже после затвердевания напыленной частицы.

Теме образования аморфной фазы в напыленных ГА покрытиях посвящено много исследований [1]. Присутствие аморфной фазы обосновывается наличием аморфного гало на рентгенограммах и наличием выделения тепла в температурном интервале 370 – 720 °С при ДСК исследованиях, а также результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [3, 12, 14]. В тоже время исследователи продолжают изучать природу ГА фазы. Аморфное гало зафиксировали от кристал-

литов размером 19 нм, в нормальной костной ткани — 34 нм при остеопорозе и сравнили с данными для ГА — 191 нм [15]. Конгломераты ГА наночастиц дают широкие диффузные кольца при анализе методом трансмиссионной микроскопии высокого разрешения (high-resolution transmission electron microscopy — HRTEM) [8]. Микродифракция этих конгломератов при использовании минимального размера пятна 5 – 7 нм ясно показывает кристаллический характер наночастиц в этом образце [16]. Неравновесные фазы порошка натурального гидроксиапатита из костной ткани анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии [17]. Были обнаружены только наноразмерные фазы. Интенсивный рост этих нанокристаллитов с 20 до 120 нм и уменьшение удельной площади поверхности с 25 до 3 м²/г происходит в интервале температур 700 – 800 °С. Пик выделения тепла при ДСК исследованиях этого натурального ГА наблюдали при температуре 753,2 °С [17].

Аморфное гало рентгенограммы ГА плазменных покрытий толщиной до 536 мкм раздели на три гало [18]. Два гало от аморфных фаз $D_{\max 1}$ и $D_{\max 2}$ располагаются между 29,4 и 29,8 градусами и между 31,0 и 31,4 градусами. Оптимальный фазовый состав плазменного покрытий может состоять в основном из кристаллической и нано кристаллической $D_{\max 3}$ ГА фазы для долгосрочного использования и определенного количества аморфной фазы для повышения биосовместимости на ранней стадии вживления [18]. Ранее эта идея была использована в предложении слоистого ГА покрытия, неравновесность которого повышается к свободной поверхности покрытия [1, 19].

Получение стабильной фазы в ГА покрытии может быть осуществлено путем последующей термообработки в диапазоне температур от 600 до 900 °С, однако такая термообработка покрытия приводит к образованию пор и трещин вследствие уменьшения объема ГА фазы и разницы ее коэффициента термического расширения (КТР) с КТР титана [1, 12, 20]. В этом случае формирование ГА покрытий на предварительно нагретой титановой подложке (покрытии) является оптимальным технологическим решением. Формирование равновесных фаз при напылении на подложку с начальной температурой нагрева 550 °С является важным результатом этого исследования. Стабильность ГА фазы в таком покрытии подтверждается отсутствием аморфного гало и высокотемпературной фазы α -ТКФ, наличием ячеистой структуры затвердевания и отсутствием тепловыделения при нагревании покрытия в исследованиях ДСК. Равновесное

состояние кристаллитов ГА фазы размером 36 нм в покрытии, напыленном на подложку при начальной температуре 550 °С, предполагает более низкую скорость их растворения в живом организме [1].

Выводы

1. Равновесность фазового состава ГА покрытия при начальной температуре подложки 20 °С повышается при уменьшении дистанции напыления со 150 до 95 мм, размер кристаллитов увеличивается с 12 до 21 нм. Содержание гидроксиапатита повышается с 61 % до 72 %, содержание ТТКФ фазы увеличивается с 5 % до 10 %, а содержание α -ТКФ снижается с 30 % до 17 %. Высокотемпературная α -ТКФ фаза не фиксируется при напылении покрытия на подложку с исходной температурой 550 °С при дистанции напыления 95 мм, содержание ТТКФ увеличивается в 2 раза, размер кристаллитов ГА фазы достигает 36 нм при их размере в напыляемом порошке 75 нм.

2. Покрытие при исходной температуре подложки 20 °С и дистанции напыления 95 мм имеет неравновесное наноструктурное состояние, которое переходит в более равновесное состояние с выделением тепла при температурах 615 – 727 °С при ДСК анализе. Покрытие напыленное на подогретую до 550 °С подложку имеет дендритную микроструктуру, у которой нет теплового эффекта при нагреве при ДСК анализе.

Работа выполнена за счет финансирования грантом Российского научного фонда 20-19-00671.

РЭМ-исследования выполнены на оборудовании (LEO 1450VP), приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

- Berndt C.C., Hasan F., Tietz U., Schmitz K.P. A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray. *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*. Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 267 – 329.
- Dorozhkin S.V. Functionalized calcium orthophosphates (CaPO_4) and their biomedical applications. *J. Mater. Chem. B*, 2019, v. 7, pp. 7471 – 7489.
- Dong Z.L., Khor K.A., Quek C.H., White T.J., Cheang P. TEM and STEM analysis on heat-treated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings. *Biomaterials*, 2003, v. 24(1), pp. 97 – 105.
- Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S., Radyuk A.A. The shear strength of three-dimensional capillary-porous titanium coatings for intraosseous implants. *Materials Science and Engineering C*, 2016, v. 60, pp. 255 – 259.
- Kalita V.I., Raduyok A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Komlev V.S., Demin K.Yu. Граница раздела покрытия гидроксиапатита с титановой подложкой. *Физика и химия обработки материалов*, 2016, № 5, с. 27 – 35.
- Jic Weng. Integrity and thermal decomposition of apatites in coatings influenced by underlying titanium during plasma spraying and post – heat – treatment. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1996, v. 30, no. 5, pp. 5 – 11.
- Fathia M.H., Hanifia A., Mortazavi V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of materials processing technology*, 2008, v. 202, pp. 536 – 542.
- Eanes E.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 research*, 1973, v. 12, no. 1, pp. 143 – 158.
- Gross K.A., Gross V., Berndt C.C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, v. 81, no. 1, pp. 106 – 112.
- Gross K.A., Berndt C.C. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, v. 39, pp. 580 – 587.
- McPherson R., Gane N., Bastow T.J. Structural characterization of plasma-sprayed hydroxylapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1995, v. 6, no. 6, pp. 327 – 334.
- Liu D. M., Chou H.M., Wu J.D. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating: effect of different calcium phosphate ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1994, v. 5, no. 3, pp. 147 – 153.
- Shamray V.F., Sirotinkin V.P., Smirnov I.V., Kalita V.I., Fedotov A.Y., Barinov S.M., Komlev V.S. Structure of the hydroxyapatite plasma-sprayed coatings deposited on pre-heated titanium substrates. *Ceramics International*, 2017, v. 43, no. 12, pp. 9105 – 9109.
- Heimann R.B. Characterization of as-plasma-sprayed and incubated hydroxyapatite coatings with high resolution techniques. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe*. 2009, v. 40, no. 1 – 2, pp. 23 – 30.
- Noor Z., Sumitro S.B., Hidayat M., Rahim A.H., Taufiq A. Assessment of microarchitecture and crystal structure of hydroxyapatite in osteoporosis. *Microarchitecture and crystal structure*, 2011, v. 30, no. 1, pp. 29 – 35.
- Suvorova E. I., Buffat P. A. Electron diffraction from micro- and nanoparticles of hydroxyapatite. *Journal of microscopy*, 1999, v. 196, pp. 46 – 58.
- Haberko K., Bucko M.M., Brzezinska-Miecznik J., Haberko M., Mozgawa W., Panz T., Pyda A., Zarebski J. Natural hydroxyapatite — its behaviour during heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, v. 26, pp. 537 – 542.
- Tong W., Yang Z., Zhang X., Yang A., Feng J., Cao Y., Chen J. Studies on diffusion maximum in x-ray diffrac-

- tion patterns of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, v. 40, pp. 407 – 413.
19. Wang Y., Khor K.A., Cheang P. Thermal spraying of functionally graded calcium phosphate coatings for biomedical implants. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998, v. 7(1), pp. 50 – 57.
 20. Heimann R.B., Wirth R. Formation and transformation of amorphous calcium phosphates on titanium alloy surfaces during atmospheric plasma spraying and their subsequent in vitro performance. *Biomaterials*, 2006, v. 27, pp. 823 – 831.
- ## References
1. Berndt C.C., Hasan F., Tietz U., Schmitz K.P. A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray. *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*. Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 267 – 329.
 2. Dorozhkin S.V. Functionalized calcium orthophosphates (CaPO₄) and their biomedical applications. *J. Mater. Chem. B*, 2019, vol. 7, pp. 7471 – 7489.
 3. Dong Z.L., Khor K.A., Quek C.H., White T.J., Cheang P. TEM and STEM analysis on heat-treated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings. *Biomaterials*, 2003, vol. 24(1), pp. 97 – 105.
 4. Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S., Radyuk A.A. The shear strength of three-dimensional capillary-porous titanium coatings for intraosseous implants. *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 60, pp. 255 – 259.
 5. Kalita V.I., Radyuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Komlev V.S., Demin K.Yu. The boundary between the hydroxyapatite coating and titanium substrate. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 3, pp. 444 – 451.
 6. Jic Weng. Integrity and thermal decomposition of apatites in coatings influenced by underlying titanium during plasma spraying and post – heat – treatment. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1996, vol. 30, no. 5, pp. 5 – 11.
 7. Fathia M.H., Hanifia A., Mortazavi V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, vol. 202, pp. 536 – 542.
 8. Eanes E.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 Research*, 1973, vol. 12, no. 1, pp. 143 – 158.
 9. Gross K.A., Gross V., Berndt C.C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, vol. 81 (1), pp. 106 – 112.
 10. Gross K.A., Berndt C.C. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, vol. 39, pp. 580 – 587.
 11. McPherson R., Gane N., Bastow T.J. Structural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1995, vol. 6, no. 6, pp. 327 – 334.
 12. Liu D.M., Chou H.M., Wu J.D. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating: effect of different calcium phosphate ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1994, vol. 5, no. 3, pp. 147 – 153.
 13. Shamray V.F., Sirotinkin V.P., Smirnov I.V., Kalita V.I., Fedotov A.Y., Barinov S.M., Komlev V.S. Structure of the hydroxyapatite plasma-sprayed coatings deposited on pre-heated titanium substrates. *Ceramics International*, 2017, vol. 43(12), pp. 9105 – 9109.
 14. Heimann R.B. Characterization of as-plasma-sprayed and incubated hydroxyapatite coatings with high resolution techniques. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe*, 2009, vol. 40, no. 1 – 2, pp. 23 – 30.
 15. Zairin Noor, Sutiman B. Sumitro, Mohammad Hidayat, Agus Hadian Rahim and Ahmad Taufiq Assessment of microarchitecture and crystal structure of hydroxyapatite in osteoporosis. *Microarchitecture and Crystal Structure*, 2011, vol. 30, no. 1, pp. 29 – 35.
 16. Suvorova E.I., Buffat P.A. Electron diffraction from micro- and nanoparticles of hydroxyapatite. *Journal of Microscopy*, 1999, vol. 196, pp. 46 – 58.
 17. Haberko K., Bucko M.M., Brzezinska-Miecznik J., Haberko M., Mozgawa W., Panz T., Pyda A., Zarebski J. Natural hydroxyapatite—its behaviour during heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, pp. 537 – 542.
 18. Weidong Tong, Zongjian Yang, Xingdong Zhang, Aiping Yang, Jiaming Feng, Yang Cao, Jiyong Chen. Studies on diffusion maximum in x-ray diffraction patterns of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, vol. 40, pp. 407 – 413.
 19. Wang Y., Khor K.A., Cheang P. Thermal spraying of functionally graded calcium phosphate coatings for biomedical implants. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998, vol. 7(1), pp. 50 – 57.
 20. Heimann R.B., Wirth R. Formation and transformation of amorphous calcium phosphates on titanium alloy surfaces during atmospheric plasma spraying and their subsequent in vitro performance. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 823 – 831.

*Статья поступила в редакцию — 17.09.2020 г.
после доработки — 14.10.2020 г.
принята к публикации — 15.10.2020 г.*

Калита Василий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Радюк Алексей Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Комлев Дмитрий Игоревич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Комлев Владимир Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), чл.-корр. РАН, директор института, специалист в области биоактивных керамических материалов. E-mail: komlev@imet.ac.ru.

Шамрай Владимир Федорович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, специалист кристаллоструктурных исследований, E-mail: shamray@imet.ac.ru.

Михайлова Александра Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: sasham1@mail.ru.

Соколов Вячеслав Николаевич — МГУ имени М.В. Ломоносова, (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, геологический факультет), доктор геолого-минералогических наук, профессор, специалист в области инженерной геологии. E-mail: sokolov@geol.msu.ru.

Чернов Михаил Сергеевич — МГУ имени М.В. Ломоносова, (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, геологический факультет), кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, специалист в области инженерной геологии, E-mail: chernov@geol.msu.ru.

Чуева Татьяна Равильевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области дифференциальной сканирующей калориметрии. E-mail: chueva.tr@gmail.com.

Гамурар Надежда Витальевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области дифференциальной сканирующей калориметрии. E-mail: kurakova_n@mail.ru.

Structure and phase composition of hydroxyapatite plasma coating

V. I. Kalita, D. I. Komlev, A. A. Radyuk, V. S. Komlev, V. F. Shamray, A. B. Mikhailova, V. N. Sokolov, M. S. Chernov, T. R. Chueva, N. V. Gamurar

Changes in the structure, phase composition of the hydroxyapatite (HA) plasma coating were established during deposition at an initial 20 °C and 550 °C temperature of the titanium substrate and a spraying distance of 95 and 150 mm. The structure of HA coatings was analyzed by SEM and optical microscopy. DSC analysis established the transition temperatures of HA coatings to the equilibrium state. When deposited on a substrate with an initial temperature of 20 °C at a deposition distance of 95 mm, a nanostructure with a crystallite size of 21 nm is fixed in the HA coating. With an increase in the deposition distance to 150 mm, the non-equilibrium phase composition increases, the crystallite size decreases to 12 nm, the HA content decreases from 72 to 61 %, TTCP from 10 to 5 %, and the α -TCP content increases from 17 to 30 %. A non-equilibrium nano-structural state passes into a more equilibrium state with the release of heat at temperatures of 615 – 727 °C in DSC studies. The high-temperature α -TCP phase is not fixed when the coating is deposited onto a substrate with an initial temperature of 550 °C at a spraying distance of 95 mm, the content of TTCP increases by 2 times, the size of the HA phase crystallites reaches 36 nm and their size in the sprayed powder is 75 nm. The HA coating has a dendritic microstructure and does not have a thermal effect during DSC heating at an initial substrate temperature of 550 °C.

Keywords: hydroxyapatite coatings, atmospheric plasma spraying, heating of a substrate, X-ray diffraction, crystallite size, DSC, SEM

Kalita Vasilii — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Eng), chief scientific officer, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Radiuk Aleksei — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), junior researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Komlev Dmitry — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, leading researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Komlev Vladimir — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), corresponding member RAS, Director of Institute, specialist in the field of bioactive ceramic materials. E-mail: komlev@imet.ac.ru.

Shamrai` Vladimir — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Phys-Math), chief researcher, specialist of crystal structural research. E-mail: shamray@imet.ac.ru.

Mihai`lova Alexandra — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of X-ray phase analysis. E-mail: sasham1@mail.ru.

Sokolov Viacheslav — M.V. Lomonosov Moscow State University (119991, Moscow, GSP-1, Leninskie gory, 1, faculty of Geology), Dr Sci (Geological and Mineralogical), professor, specialist in engineering geology. E-mail: sokolov@geol.msu.ru.

Chernov Mihail — M.V. Lomonosov Moscow State University (119991, Moscow, GSP-1, Leninskie gory, 1, faculty of Geology), PhD, senior researcher, specialist in engineering geology. E-mail: chernov@geol.msu.ru.

Chueva Tat`iana — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), researcher, specialist in differential scanning calorimetry. E-mail: chueva.tr@gmail.com.

Gamurar Nadezhda — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of differential scanning calorimetry. E-mail: kurakova_n@mail.ru.