



## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПОСОБОМ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**Ю. С. БОРИСОВ, А. Л. БОРИСОВА**, доктора техн. наук, **А. Ю. ТУНИК**, канд. техн. наук,  
**М. В. КАРПЕЦ**, канд. физ.-мат. наук, **В. Г. БОБРИК, С. Г. ВОЙНАРОВИЧ, Е. К. КУЗЬМИЧ-ЯНЧУК**, инженеры  
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Исследованы структура и свойства порошков гидроксиапатита отечественного и зарубежного производства методом дифференциального термического анализа, изучены фазовые превращения, происходящие в них при нагреве в нейтральной среде. Определена пригодность этих порошков для нанесения покрытий способом микроплазменного напыления на изделия медицинского назначения.

*Ключевые слова:* биокерамические материалы, порошки гидроксиапатита, плазменное напыление, покрытие

В последние годы широкое применение в медицинской практике нашли биокерамические материалы в виде покрытий на имплантатах из титана и нержавеющей стали. В качестве материалов для нанесения таких покрытий наиболее часто используют гидроксиапатит (ГАП)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , поскольку он по химическому составу совпадает с минеральной основой живой кости. Прослойка из биокерамического материала позволяет обеспечить прочную связь между костной тканью и материалом имплантата и предотвратить образование мягкой фиброзной прослойки, снижающей качество фиксации имплантата в живом организме.

Одним из способов нанесения покрытий из ГАП или аналогичных биокерамических материалов является плазменное напыление [1–6]. Известно, что параметры исходных порошков — определяющий фактор в технологии плазменного нанесения покрытий, в том числе и биокерамических. Условия формирования покрытий связаны в основном с кинетической и тепловой энергией напыляемых частиц, т. е. с тем запасом энергии, который они приобретают при взаимодействии с плазменной струей. Время пребывания частиц в зоне плазменной струи определяется скоростью их движения, которая в свою очередь является функцией таких свойств частиц, как размер, форма и плотность.

В процессе плазменного напыления в материале, формирующем покрытие, под воздействием нагрева высокотемпературным газовым потоком могут происходить фазовые и структурные превращения, изменяющие его состав и свойства. Степень такого воздействия зависит от условий напыления и характеристик порошка (размера и формы частиц, теплопроводности и пр.) [1].

В ИЭС им. Е. О. Патона работы по нанесению биокерамических покрытий проводятся с применением микроплазменного напыления. Использование в этом случае в качестве плазмообразующего газа аргона вместо смеси  $\text{Ar} + \text{H}_2$  позволяет снизить градиент температуры по сечению частиц и избежать опасности их перегрева и разложения ГАП. Кроме того, способ микроплазменного напыления за счет незначительного (1...5 мм) размера пятна напыления позволяет наносить покрытия на изделия малых размеров и экономить расходуемый материал [7, 8].

В условиях микроплазменного напыления важное значение приобретает такое свойство порошка, как текучесть, от которой зависит возможность и стабильность его подачи в плазменную струю за счет собственной массы без применения транспортирующего газа.

В настоящей работе с целью сравнительной оценки порошков ГАП различных производителей выполнено исследование их свойств, которые могут иметь значение в условиях микроплазменного напыления покрытий (пикнометрическая и насыпная плотность, текучесть), а также изучены морфология и микроструктура частиц порошка, его фазовый состав и поведение при нагреве.

Исследованы четыре типа порошков, изготовленных фирмами «Текнимед» (Франция), КАМ (Нидерланды), «Кергап» (Украина) и «Томита» (Япония). При этом использовали методы сканирующей электронной микроскопии, металлографии, рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), дифференциального термического анализа (ДТА), а также стандартные методики определения технологических свойств порошков (пикнометрической и насыпной плотности, текучести).



Свойства и структура порошков ГАП во многом определяются способами их получения. Основными из них являются жидкофазные способы, а также твердофазный и гидротермальный синтезы, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Требования, предъявляемые к порошкам ГАП медицинского назначения, лучше всего удовлетворяются при использовании жидкофазного химического синтеза, осуществляемого путем взаимодействия растворимых солей в щелочной среде. Порошки, полученные химическим осаждением, имеют большую площадь поверхности и состоят из однородных по химическому и фазовому составу частичек с регулируемыми размерами (начиная с единиц микрометра). Химическая чистота синтезированного ГАП значительно превосходит чистоту используемых реактивов. При этом исключаются многочисленные механические операции, способствующие загрязнению синтезированного материала [9–11].

Исследованный в настоящей работе отечественный порошок ГАП получен на фирме «Кергап» по технологии, защищенной патентом Украины с учетом целевого применения порошка — микроплазменное напыление покрытий на изделия медицинского назначения (металлические имплантаты). Способ получения этого порошка включает синтез ГАП путем химического осаждения из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония, старение, промывание, отделение и сушку образовавшегося осадка с последующим его измельчением, обкаткой, отсевом частиц мелкой фракции и обжигом [12].

Порошки зарубежного производства (за исключением фирмы «Текнимед») после синтеза химическим осаждением подвергаются дополнительной обработке — агломерированию осадка с помощью распылительной сушки либо плазменной сфероидизации.

Все исследованные порошки, согласно сертификатам, удовлетворяют требованиям стандарта ASTM F1185–88 по содержанию примесей тяжелых металлов (табл. 1). Внешний вид и микроструктура частиц порошков ГАП представлены на

Таблица 1. Сравнительное содержание примесей тяжелых металлов в порошках ГАП

Металл	Требования ASTM F1185–88, млн <sup>-1</sup>	Синтезированные порошки ГАП, млн <sup>-1</sup>
Мышьяк	3	2,00
Кадмий	5	<0,02
Ртуть	5	<0,15
Свинец	30	<0,45
Сумма тяжелых металлов	50	<4,00

рис. 1, результаты ДТА — на рис. 2, технологические свойства и фазовый состав — в табл. 2, 3.

У порошка ГАП фирмы «Текнимед» частицы имеют осколочную форму и их размеры значительно различаются по осям (рис. 1, а, б). Частицы представлены двумя фракциями —  $d_{\text{ч}} = 30...50$  и  $50...80$  мкм. Порошки с  $d_{\text{ч}} = 50...80$  мкм характеризуются текучестью 120...124 с/50 г, имеют насыпную  $1,07 \text{ г/см}^3$  и пикнометрическую плотность частиц  $2,99 \text{ г/см}^3$  (табл. 2). Порошки с частицами более мелких фракций ( $30...50$  мкм) текучестью не отличаются и склонны к комкованию. Их микротвердость составляет  $HV 0,02 (5,20 \pm 0,10)$  ГПа.

Порошок ГАП фирмы «Томиита» состоит из частиц сферической формы, представляющих собой конгломераты более мелких частиц (рис. 1, в, г). Его частицы в основном имеют размер  $10...40$  мкм, содержание частиц с  $d_{\text{ч}} \leq 5$  мкм составляет не более 10 %, их пикнометрическая плотность —  $3,08 \text{ г/см}^3$ . Структура таких частиц рыхлая, непрочная, они разрушаются при попытке измерить микротвердость.

Порошок ГАП фирмы «Кергап», как и фирмы «Томиита», состоит в основном из частиц осколочной формы (рис. 1, д, е). Однако благодаря операции обкатки углы многих частиц сглаживаются, что обеспечивает более высокие текучесть ( $68...75$  с/50 г) и насыпную плотность ( $1,30 \text{ г/см}^3$ ) (табл. 2). Пикнометрическая плотность частиц составляет  $3,10 \text{ г/см}^3$ , а микротвердость —  $HV 0,02 (5,40 \pm 0,16)$  ГПа.

Таблица 2. Характеристика порошков ГАП, полученных различными способами

Фирма-производитель	$d_{\text{ч}}$ , мкм	Текучесть, с/50 г (ГОСТ 20899–75)	Насыпная плотность, $\text{г/см}^3$ (ГОСТ 19440–74)	Пикнометрическая плотность, $\text{г/см}^3$	$HV 0,02$ , ГПа	Ca/P, ат. %
«Текнимед»	30...50	Не течет	$0,95 \pm 0,001$	2,98	$5,20 \pm 0,10$	1,67
	50...80	120...124	$1,07 \pm 0,001$	2,99		1,67
«Томиита»	$\leq 40$	—	—	3,08	—	1,68
«Кергап»	63...80	70...80	—	—	$5,40 \pm 0,16$	1,67
	$\leq 63$	68...75	$1,30 \pm 0,001$	3,10		1,66
КАМ	$\leq 50$	Не течет	$1,25 \pm 0,001$	3,20	$5,00 \pm 0,12$	1,67

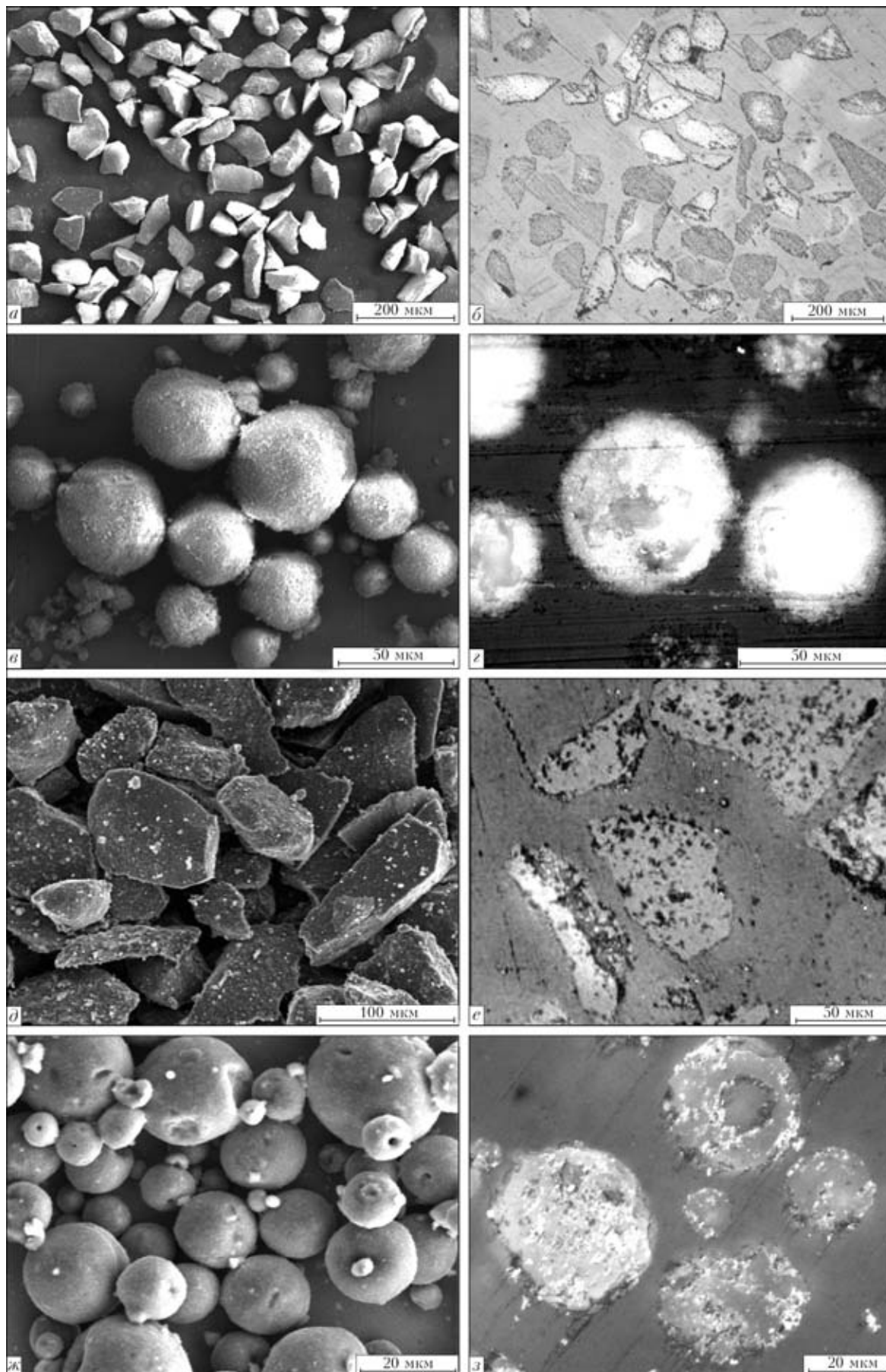


Рис. 1. Внешний вид (а, в, д, ж) и микроструктура (б, з, е, з) частиц порошка ГАП фирмы «Текнимед» ( $d_{\text{ч}} = 50 \dots 80 \text{ мкм}$ ) (а, б), «Томита» ( $d_{\text{ч}} \leq 40 \text{ мкм}$ ) (в, з), «Кергап» ( $d_{\text{ч}} = 63 \dots 80 \text{ мкм}$ ) (д, е), КАМ ( $d_{\text{ч}} \leq 50 \text{ мкм}$ ) (ж, з)

**Таблица 3. Параметры структуры и содержание кристаллической фазы порошков ГАП**

Фирма-производитель	Параметры решетки		Объем ячейки $V$ , нм <sup>3</sup>	Содержание кристаллической фазы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , мас. %
	$a$ , нм	$c$ , нм		
«Текнимед»	0,9420	0,6880	0,5287	100
«Томига»	0,9412	0,6875	0,5275	99
«Кергап»	0,9418	0,6881	0,5286	100
КАМ	0,9409	0,6881	0,5251	100

Примечание. Коэффициент текстуры вдоль кристаллографического направления [001]  $t = 1$ .

Порошок ГАП фирмы КАМ (рис. 1, ж, з) состоит из сферических частиц с  $d_{\text{ч}} < 50$  мкм, текучести он не имеет, хотя, согласно сертификату, содержание в нем частиц с  $d_{\text{ч}} < 15$  мкм (что, как правило, влияет на текучесть), невелико ( $\leq 10$  %). В то же время частицы этого порошка характеризуются самой высокой пикнометрической плотностью ( $3,20 \text{ г/см}^3$ ), близкой к теоретической

плотности ГАП ( $3,219 \text{ г/см}^3$ ). Насыпная плотность порошка фирмы КАМ составляет  $1,25 \text{ г/см}^3$ , а микротвердость его частиц —  $(5,00 \pm 0,12) \text{ ГПа}$ .

РСФА порошков проводили в монокроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре «ДРОН-УМ1». В качестве монохроматора использовали монокристалл графита, установленный на дифрагированном пучке. Дифрактограммы снимали путем шагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 10 \dots 120^\circ$ . Шаг сканирования составлял  $0,05^\circ$ , время экспозиции —  $3 \dots 9$  с. При анализе полученных дифрактограмм, помимо фазового состава (содержания кристаллической фазы  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  и параметров ее решетки, а также примесей других кристаллических или аморфной фаз), определяли также наличие текстуры вдоль различных кристаллографических направлений\*, что может оказывать влияние на процессы ресорбции ГАП в условиях живого организма [10].

Анализ данных табл. 3 свидетельствует о том, что все образцы, приготовленные из исходных порошков методом компактирования, не текстурированы ( $t = 1$ ) и представляют собой однофазный кристаллический продукт  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Только в порошке фирмы «Томига» обнаружены следы  $\text{CaO}$  ( $\leq 0,1$  мас. %). Параметры решетки  $a$ ,  $c$  и объем  $V$  элементарной ячейки порошков ГАП отличаются незначительно. Вместе с тем параметры решетки порошка фирмы «Кергап» наиболее точно соответствуют стехиометрическому составу ( $a = 0,9418$  нм,  $c = 0,6878$  нм) при содержании 39,90 мас. %  $\text{Ca}$ , 18,5 мас. %  $\text{P}$  и 3,38 мас. %  $\text{OH}$  [13].

Согласно сертификатам, все исследованные порошки по содержанию вредных примесей (менее  $50 \text{ млн}^{-1}$ ) удовлетворяют требованиям стандартов ASTM F1185–88. По данным РСМА, отношение  $\text{Ca/P}$  составило 1,68 (порошки фирмы «Томига»), 1,67 («Текнимед»), 1,66...1,67 («Кергап») и 1,67 ат. % (КАМ).

Проверка текучести порошков ГАП в условиях подачи порошковым дозатором, которым комплектуется микроплазменная установка МПН-004, показала, что при применении вибратора все порошки ГАП, кроме представленного фирмой КАМ, отличаются достаточно стабильной подачей из дозатора.

Для оценки поведения порошков ГАП при нагреве проведен ДТА. Нагрев осуществляли в атмосфере гелия при давлении 5 МПа и температуре от 20 до  $1750^\circ\text{C}$  со скоростью  $80^\circ\text{C/мин}$ . Результаты анализа представлены на рис. 5. Характер дифференциальных термических кривых для всех видов исследуемых порошков, за исключением порошка фирмы «Томига», практически иденти-

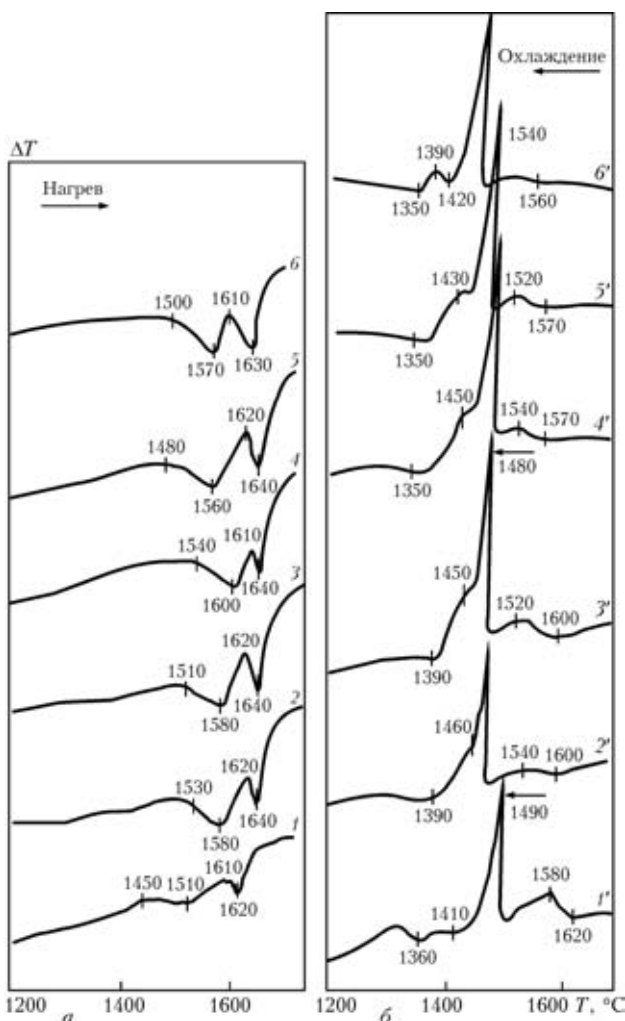


Рис. 2. Дифференциальные термические кривые нагрева (а) и охлаждения (б) порошков ГАП фирм «Томига»  $d_{\text{ч}} \leq 40$  мкм (1, 1'), «Кергап»  $d_{\text{ч}} = 63 \dots 80$  мкм (2) и  $d_{\text{ч}} \leq 63$  мкм (3, 3'), «Текнимед»  $d_{\text{ч}} = 50 \dots 80$  мкм (4, 4') и  $d_{\text{ч}} = 30 \dots 50$  мкм (5, 5'), КАМ  $d_{\text{ч}} \leq 50$  мкм (6, 6')

\*Установлено, что в живой кости формируется текстура вдоль направления [001].



чен. На кривых нагрева 2–6 (рис. 2) наблюдается два эндотермических эффекта в близких температурных интервалах их протекания, а на кривых охлаждения 2'–6' — экзотермические эффекты кристаллизации с пиками: при 1520...1540 °С происходит выделение СаО, при 1480 °С образуется  $\alpha$ -Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а при температуре ниже 1460 °С —  $\beta$ -Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Данные ДТА о порошках фирмы «Томита» (кривые 1, 1' на рис. 2) несколько отличаются от указанных выше как при нагреве, так и при охлаждении, что позволяет предполагать наличие некоторых особенностей в структурно-фазовом составе этого материала. Так, при нагреве первый эндотермический эффект сильно сглажен, второй выражен менее значительно и сдвинут на 20 °С в сторону более низких (1620 °С) температур. На кривой охлаждения экзотермический эффект при 1460 °С отсутствует. Состав продуктов ДТА порошков ГАП также отличается. В первом случае —  $\alpha$ -Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $\beta$ -Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а во втором —  $\alpha$ -Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> только для порошка «Томита». Отличия в этих характеристиках могут влиять на структуру и фазовый состав напыленных покрытий.

#### Выводы

1. Разработанная фирмой «Кергап» технология получения порошка ГАП, предназначенного для условий микроплазменного напыления, обеспечивает повышенную текучесть 70...80 с/50 г, что способствует стабильности подачи порошка дозатором установки МПН-004.

2. Порошки, изготовленные фирмами «Текнимед», «Томита», «Кергап» и КАМ, имеют содержание ГАП не менее 99 % при Са/Р = 1,66...1,68 ат. % и низкое содержание вредных примесей, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к составу порошков ГАП, предназначенных для получения биокерамических покрытий.

3. Текучесть порошков фирмы «Текнимед» ( $d_{\text{ч}} = 50...80$  мкм) и «Кергап» ( $d_{\text{ч}} = 63...80$  и  $\leq 63$  мкм) составляет 70...124 с/50 г. Остальные порошки текучести в указанных условиях не имеют. Испытания ГАП в условиях подачи порошковым дозатором установки МПН-004 с применением вибрации подтвердили возможность их использования при микроплазменном напылении.

1. Khor K. A., Cheang P. Effect of powder Feedstock on thermal sprayed hydroxyapatite coatings // Proc. 7th Nat. thermal spray conf., June 20–24, 1994, Boston, Massachusetts. — Boston, 1994. — P. 147–152.
2. Gross K. A., Berndt C. C. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production // J. Biomed. Mater. Res. — 1998. — 39, № 4. — P. 580–587.
3. Gross K. A., Berndt C. C., Herman H. A. Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coating // Ibid. — 39, № 3. — P. 407–411.
4. Oh K. T., Park Y. S. Plasma-sprayed coating of hydroxyapatite on super austenitic stainless steel // Surface and Coatings Technology. — 1998. — 110. — P. 4–12.
5. Капана В. И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах // Физ. и химия обработка металлов. — 2000. — № 5. — С. 28–45.
6. In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coating having different crystallinity / W. Xue, S. Tao, X. Liu et al. // Biomaterials. — 2004. — 25. — P. 415–421.
7. Микроплазменное напыление биокерамических покрытий / Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович, В. Г. Бобрик и др. // Автомат. сварка. — 2000. — № 12. — С. 63–67.
8. Исследование биокерамических покрытий, полученных микроплазменным напылением / Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович, Н. В. Ульянович и др. // Там же. — 2002. — № 9. — С. 6–8.
9. Cheang P., Khor K. A. Bioceramic powders and coatings by thermal spray techniques // Proc. of ITSC'95, Kobe, August, 1995. — Vol. 2. — P. 181–186.
10. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — Киев: Наук. думка, 1998. — 297 с.
11. LeGeros R. Z., LeGeros J. P. Calcium phosphate biomaterials: preparation, properties, and biodegradation // Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering. — 1995. — Vol. 2. — P. 1429–1463.
12. Пат. 19491 UA, A, COI F 11/02; A 61 K 6/033. Спосіб одержання порошку гідроксилапатиту для плазмового напылення / В. А. Дубок, Н. В. Ульянович, Ю. М. Крючков та ін. — Оpubл. 23.12.93.
13. Шнак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. — Киев: Академперіодика, 2002. — 414 с.

Structure and properties of domestic and foreign hydroxyapatite powders were studied by the method of differential thermal analysis. Phase transformations occurring in the powders during heating in neutral environment were investigated. Suitability of the powders for deposition of coatings on medical-application parts by microplasma spraying was proved.

Поступила в редакцию 27.06.2006