

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОРОШКОВ

А.В. Лясникова, проф. каф. Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, д-р техн. наук, kafbma2011@yandex.ru

И.П. Гришина, доц. каф. Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, канд. техн. наук, kafbma2011@yandex.ru

О.А. Дударева, доц. каф. Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, kafbma2011@yandex.ru

О.А. Маркелова, ассист. каф. Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, markelovaoa@bk.ru

В статье рассмотрены структурно-морфологические особенности биокерамических нанокomпозитных покрытий, полученных методом плазменного напыления на основе модифицированных кальцийфосфатных порошков, а именно магний-, цинк-, серебро- и медьзамещенных гидроксиапатитов.

Ключевые слова: плазменное напыление, замещенные гидроксиапатиты, нанокomпозитные покрытия.

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF NANOCOMPOSITE PLASMA COATINGS BASED ON MODIFIED CALCIUM PHOSPHATE POWDERS

A.V. Lyasnikova, Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Ph. D. of Engineering, kafbma2011@yandex.ru

I.P. Grishina, Associate Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Doctor of Engineering, kafbma2011@yandex.ru

O.A. Dudarev, Associate Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Doctor of Engineering, kafbma2011@yandex.ru

O.A. Markelova, Assistant Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, markelovaoa@bk.ru

The article deals with the structural and morphological features of bioceramic nanocomposite coatings obtained by plasma spraying on the basis of the modified calcium phosphate powders, namely magnesium-, zinc-, silver- and copper-replacement hydroxyapatite.

Keywords: plasma spraying, substituted hydroxyapatite, nanocomposite coatings.

Технология плазменного напыления нашла широкое применение для создания покрытий на изделиях медицинской техники, в частности на поверхностях внутрикостных имплантатов [1]. Технология плазменного напыления экономична, высокопроизводительна и позволяет формировать пористые, адгезионнопрочные покрытия из различных материалов [2–3].

Важной задачей имплантологии является повышение остеоинтеграционных свойств имплантатов [4]. Перспективным методом придания имплантатам улучшенных механических и остеоинтеграционных характеристик является модификация материалов, используемых в процессах создания покрытий. Авторами предлагается формировать покрытия внутрикостных имплантатов на основе порошков металлзамещенных гидроксиапатитов (ГА): магний- (Mg-ГА), цинк – (Zn-ГА), серебро – (Ag-ГА), медьзамещенных (Cu-ГА) методом электроплазменного напыления [5–7].

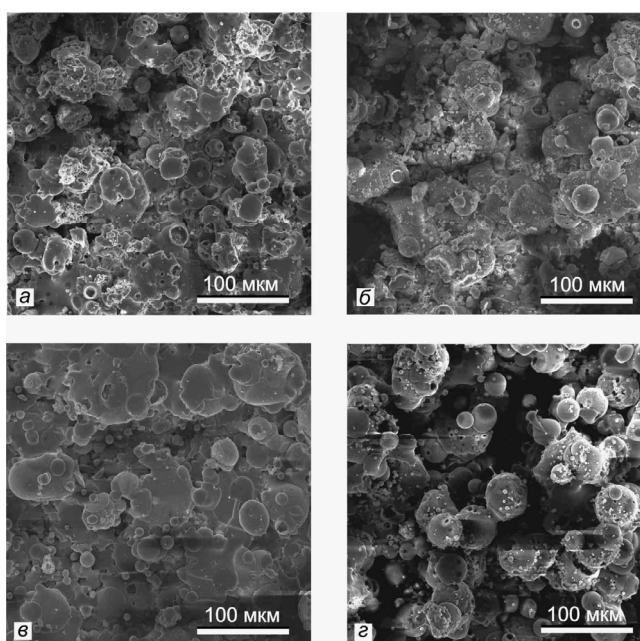
Плазменное напыление покрытий производилось на полуавтоматической установке УПН-28. Для проведения качественного сравнительного эксперимента плазменное напыление металлзамещенных ГА производилось при одинаковых режимах напыления (табл.).

Режимы плазменного напыления покрытий на основе металлзамещенных ГА

Тип порошка	Ток дуги, А	Дисперсность порошка, мкм	Расход плазмообразующего газа, л/мин	Расход транспортирующего газа, л/мин	Дистанция напыления, мм
Титан	300	100–150	20	5	до 150
Замещенные ГА	350	до 90	20	5	до 50

Для исследования морфологии плазмонапыленных покрытий использовались цилиндрические титановые образцы высотой 1,5 мм и диаметром 6,5 мм. Для подготовки поверхности образцов к напылению проводились их очистка и обезжиривание в установке ультразвуковой очистки «УЗУМИ-2» в водном растворе при температуре от 35 до 40 °С, частоте 18 кГц в течение 3 мин. Следующим подготовительным этапом был процесс воздушно-абразивной обработки, который осуществлялся при помощи аппарата АСОЗ 1.2 МЕГА порошком электрокорунда.

Анализ морфологии и химического элементного состава поверхности были проведены с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (рис).



СЭМ микроскопия плазмонапыленных замещенных гидроксиапатитовых покрытий:

а – Mg-ГА, *б* – Zn-ГА, *в* – Ag-ГА, *г* – Cu-ГА

Анализ СЭМ-изображений показывает, что в покрытиях, сформированных порошком магнийзамещенного ГА (рис., а), преобладают частицы округлой формы размером 10–25 мкм с малодеформированной поверхностью и выраженными краями. Также присутствуют микрокапли порошка размером 1–5 мкм и наночастицы размерами 100–250 нм.

Плазмонапыленные частицы порошка Zn-ГА имеют сферическую форму с развитой поверхностью и размерами порядка 40–60 мкм (рис., б), фиксируется наличие округлых частиц-капель размерами 5–10 мкм. Поверхность крупных частиц покрыта наночастицами размерами 70–125 нм.

Структура плазмонапыленного Ag-ГА покрытия представлена в виде плотноупакованных проплавленных частиц с неровными краями-брызгами (рис., в), размеры отдельных образований 25–40 мкм, наряду с этим в покрытии присутствуют частицы округлой формы размером до 50 мкм. Обнаруживается присутствие в покрытии наночастиц размерами 70–200 нм.

В покрытии, образованном частицами порошка Cu-ГА присутствуют макро- и нанопоры, размером 1–5 мкм и менее (рис., г). Покрытие сформировано из наслоения расплюснутых частиц, размерами 20–100 мкм с присутствием округлых образований размерами 2–5 мкм, зафиксированных на границах напыленных частиц, а также частиц округлой формы размером до 50 мкм. Также обнаружено наличие наночастиц размером до 100 нм.

Итак, СЭМ плазмонапыленных покрытий, сформированных порошками замещенных ГА показала, что во всех типах покрытий присутствуют наночастицы порошка ГА, что согласно литературным данным [8–11] может позитивно сказаться на процессах остеоинтеграции покрытий. Наибольшее проплавление и деформация при ударе о подложку происходит с порошками серебро- и медьзамещенных ГА. Покрытия, образованные порошками магний- и цинкзамещенного гидроксиапатита представлены более выраженной морфологией частиц, что также может благоприятно сказаться на процессах остеоинтеграции имплантатов с данным покрытием.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01250 а, № 15-03-02767 а и № 16-33-60154 мол_а_дк, а также гранта Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук МД-1403.2017.8 и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

Список литературы

1. Лясников В.Н. Плазменное напыление: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, О.А. Дударева. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2016. 643 с.
2. Технологические особенности изготовления медицинских имплантатов / Таран В.М., Лясникова А.В., Маркелова О.А., Дударева О.А. // Медико-экологические информационные технологии – 2015. Отв. ред. Н.А. Корневский. 2015. С. 87–90.
3. Маркелова О.А., Кошуро В.А., Протасова В.А., Лясникова А.В. Особенности нанесения покрытий при помощи установки плазменного напыления УПН 28 // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. сборник материалов III Международной заочной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников. 2014. С. 333–337.
4. Сыса О.А. Причины возникновения осложнений после имплантации зубов // Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2015. Т. 5. № 11. С. 1445.
5. Дударева О.А., Лясникова А.В., Маркелова О.А., Лясников В.Н., Гришина И.П., Лепилин А.В., Пичхидзе С.Я. Биосовместимые материалы на основе магнийзамещенного трикальцийфосфата // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: матер. IV междунар. научно-практич. конф. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2016. С. 32–35.

6. Лясникова А.В., Дударева О.А., Маркелова О.А., Гришина И.П., Загибашев М.В. Особенности морфологии цинкзамещенных трикальцийфосфатных покрытий // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сб.материал. V Междунар. научн. конф. для молодых ученых, студентов и школьников. 2016. С. 102–104.

7. Дударева О.А., Лясникова А.В., Маркелова О.А., Гришина И.П., Сабирова А.В. Исследование структуры плазменных покрытий на основе Ag-замещенного гидроксипатита // Актуальные вопросы биомедицинской инженерии: сб. матер. IV Всероссийской науч. конф. для молодых ученых, студентов и школьников. Отв. ред. В.Н. Лясников. 2014. С. 211–213.

8. Tautzenberger A., Kovtun A., Ignatius A., Tautzenberger A. Nanoparticles and their potential for application in bone. *International Journal of Nanomedicine*. 2012, vol. 7, pp. 4545–4557.

9. Smeets R., Stadlinger B., Schwarz F., Beck-Broichsitter B., Jung O., Precht C., Kloss F., Grobe A., Heiland M., Ebker T. Impact of dental implant surface modifications on osseointegration. *BioMed Research International*. 2016, pp. 1–16.

10. Liu X., Zhang C., Yin B., Zhang S., Zhang D., Ma J., Deng Z. Paramagnetic Fe-hydroxyapatite Coating: A promising bi-functional composite for enhancing dental implant osseointegration. *Medical Science Hypotheses*. 2014, vol. 1, pp. 1–4.

11. Svanborg L.M., Hoffman M., Andersson M., Currie F., Kjellin P., Wennerberg A. The effect of hydroxyapatite nanocrystals on early bone formation surrounding dental implant. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2011, vol. 15, iss. 40(3), pp. 308–315.

References

1. Lyasnikov V.N. (2016) *Plazmennoe napylenie: monografiya. Pod. red. V.N. Lyasnikov, A.V. Lyasnikova, O.A. Dudareva* [Plasma spraying: monograph. Ed. V.N. Lyasnikov, A.V. Lyasnikova, O.A. Dudareva] *Saratov. gos. tekhn. un-t* [State Tech. University], Saratov, 643 p.

2. Taran V.M., Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Dudareva O.A. (2015) *Tekhnologicheskie osobennosti izgotovleniya meditsinskikh implantatov. Pod. red. Taran V.M., Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Dudareva O.A. Mediko-ekologicheskie informatsionnye tekhnologii – 2015. Отв. ред. N.A. Korenevskiy* [Technological features of manufacture of medical implants. Medical and Environmental Information Technology – 2015. Resp. ed. N.A. Korenevsky], pp. 87–90.

3. Markelov O.A., Koshur V.A. (2014) *Osobnosti naneseniya pokrytiy pri pomoshchi ustanovki plazmennogo napyleniya UPN 28. Nanomaterialy i nanotekhnologii: problemy i perspektivy. Sbornik materialov III Mezhdunarodnoy zaochnoy nauchnoy konferentsii dlya molodykh uchenykh, studentov i shkol'nikov* [Features coating using plasma spraying installation UPN 28. Protasova V.A., Lyasnikova A.V. Nanomaterials and Nanotechnologies: problems and prospects. sourcebook of the III International correspondence scientific conference for young scientists, students and schoolchildren], pp. 333–337.

4. Sysa O.A. (2015) *Prichiny vozniknoveniya oslozhneniy posle implantatsii zubov. Byulleten' meditsinskikh internet-konferentsiy* [Causes of complications from dental implants. Bulletin of Medical Internet conferences], No. 11, vol. 5, p. 1445.

5. Dudareva O.A., Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Lyasnikov V.N., Grishina I.P., Lepilin A.V., Pichhidze S.Y. (2016) *Biosovmestimye materialy na osnove magniyzameshchennogo trikal'tsiyfosfata. Novye tekhnologii sozdaniya i primeneniya biokeramiki v vosstanovitel'noy meditsine: mater. IV mezhdunar. nauchno-praktich. konf.* [Biocompatible materials based magniyzameshchennogo tricalcium phosphate. New technology development and application of bioceramics in regenerative medicine: studies of the IV Intern. Scientific-practical. Conf.] *Natsional'nyy issledovatel'skiy Tomskiy politekhnicheskiiy universitet* [National Research Tomsk Polytechnic University], pp 32–35.

6. Lyasnikova A.V., Dudareva O.A., Markelova O.A., Grishina I.P., Zagibashev M.V. (2016) *Osobnosti morfologii tsinkzameshchennykh trikal'tsiyfosfatnykh pokrytiy. Nanomaterialy i nanotekhnologii: problemy i perspektivy: sb.material. V Mezhdunar. nauchn. konf. dlya molodykh uchenykh, studentov i shkol'nikov* [Morphology zinc-substituted tricalcium phosphate coatings. Nanomaterials and Nanotechnologies: problems and prospects: source-book of the V Intern. Scientific. conf. for young scientists, students and schoolchildren], pp. 102–104.

7. Dudareva O.A., Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Grishina I.P., Sabirova A.V. *Issledovanie struktury plazmennyykh pokrytiy na osnove Ag-zameshchennogo gidroksiapatita. Aktual'nye voprosy biomeditsinskoj inzhenerii: sb. mater. IV Vserossiyskoy nauch. konf. dlya molodykh uchenykh, studentov i shkol'nikov. Otv. red. V.N. Lyasnikov* [Study of plasma coating structures based on Ag-substituted hydroxyapatite. Topical issues of Biomedical Engineering: sourcebook of the IV All-Russian Scientific. Conf. for young scientists, students and schoolchildren. Ed. V.N. Lyasnikov], 2014, pp. 211–213.

8. Tautzenberger A., Kovtun A., Ignatius A., Tautzenberger A. (2012) Nanoparticles and their potential for application in bone. *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 4545–4557.

9. Smeets R., Stadlinger B., Schwarz F., Beck-Broichsitter B., Jung O., Precht C., Kloss F., Grobe A., Heiland M., Ebker T. (2016) Impact of dental implant surface modifications on osseointegration. *BioMed Research International*, pp. 1–16.

10. Liu X., Zhang C., Yin B., Zhang S., Zhang D., Ma J., Deng Z. (2014) Paramagnetic Fe-hydroxyapatite Coating: A promising bi-functional composite for enhancing dental implant osseointegration. *Medical Science Hypotheses*, vol. 1, pp. 1–4.

11. Svanborg L.M., Hoffman M., Andersson M., Currie F., Kjellin P., Wennerberg A. (2011) The effect of hydroxyapatite nanocrystals on early bone formation surrounding dental implant. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 15, iss. 40(3), pp. 308–315.