

Исследование свойств магнийзамещенного гидроксиапатита и плазменных покрытий на его основе

© А.В. Лясникова, С.Я. Пичхидзе, О.А. Дударева, О.А. Маркелова

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
410054 Саратов, Россия
e-mail: markelovaoa@bk.ru

(Поступило в Редакцию 22 апреля 2015 г.)

В ходе исследований проведены синтез, плазменное напыление и идентификация магнийзамещенного гидроксиапатита и продуктов его разложения. Фазовый состав магнийзамещенного гидроксиапатита, нанесенного методом плазменного напыления, претерпевает изменения. Покрытие, состоящее из расплавленных частиц порошка магнийзамещенного гидроксиапатита, между которыми различимы поры, обладает однородностью по всей поверхности и внутренней структуре и показателями адгезии, превышающими гидроксиапатитовые покрытия.

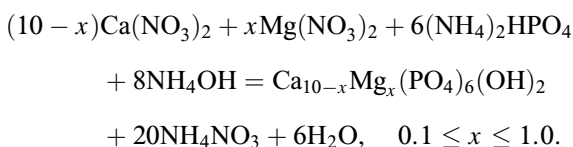
Известно, что с общих позиций семейство кальций-фосфатных биосовместимых материалов может включать в себя многочисленные соединения и производные, которые с разным успехом могут быть использованы в стоматологии и ортопедии, однако ведущее место принадлежит гидроксиапатиту кальция (ГА) [1,2]. В качестве активного компонента костной ткани возможно также присутствие ГА, частично изоморфно замещенного ионами металлов II группы (M^{2+}) общей формулы $Ca_{10-x}M_x^{2+}(PO_4)_6OH_2$, где (M^{2+}) — Mg^{2+} и/или Zn^{2+} , $0.01 \leq x \leq 1.0$. Mg^{2+} ГА интенсивно исследуется, поскольку для биоапатита зубной и костной тканей характерно именно это катионное замещение [2].

К основным методам получения биосовместимых покрытий относятся: плазменное напыление, ВЧ-магнетронное распыление, микродуговое оксидирование и т.д. При этом метод плазменного напыления отличается высокой производительностью, возможностью получения пористых покрытий с развитой морфологией, возможностью регулирования параметров процесса напыления и возможностью получения покрытий достаточно высокого качества [1,3]. В литературе много внимания уделено получению магнийзамещенного гидроксиапатита [4–6], однако практически отсутствует информация о комплексных исследованиях свойств плазмонанпыленных магнийзамещенных покрытий.

Целью настоящей работы являлось получение и электроплазменное напыление Mg^{2+} ГА с последующей идентификацией продуктов его разложения и исследованием физико-химических свойств.

Синтез Mg^{2+} ГА проводился методом осаждения из водных растворов нитрата кальция, нитрата магния, диаммонийфосфата и гидроксида аммония [7].

Реализация процесса синтеза проводилась методом осаждения из водных растворов по реакции:



Исходные вещества: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — нитрат кальция — ГОСТ 1922–84, $(NH_4)_2HPO_4$ — диаммонийфосфат (аммоний фосфорнокислый 2-х замещенный, диаммофос) — ГОСТ 8515–75, массовая доля влаги до 4 весовых %, NH_4OH — 25%-й водный раствор — ГОСТ 9–92, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — нитрат магния — ГОСТ 11088–75.

Синтез проводился при комнатной температуре $t = 20^\circ C$ и влажности воздуха 58%, pH-раствора поддерживался на уровне 9–12.

Водный раствор соли нитрата кальция помещали в химический стакан с мешалкой и в течение 1 h добавляли по каплям раствор диаммонийфосфата. Для поддержания pH-раствора добавляли NH_4OH , разведенный водой 1:10.

Полученный в результате синтеза осадок оставляли на созревании на 24 h в химическом стакане, отфильтровывали через бумажный фильтр, сушили при температуре $90–95^\circ C$, а затем в течение 120 h при температуре $200^\circ C$ для удаления остатков NH_4NO_3 и далее в течение 6 h прокаливали при температуре $600^\circ C$ для придания ему кристаллической структуры. Полученный порошок охлаждали при комнатной температуре в течение 2 h часов, после чего размалывали в керамической ступе нажатием пестика в течение 15 min и выполняли фракционирование с применением сит.

Морфология и фазовый состав напыленного Mg ГА исследовались на образцах из титана марки ВТ1-0, представляющих собой цилиндры диаметром 6.5 mm и высотой 1.5 mm, адгезию напыленного Mg ГА исследовали на плоских образцах размером $10 \times 30 \times 2$ mm.

Перед формированием покрытия пластины подвергались очистке в УЗ-ванне ПСБ-ГАЛС при частоте 18 kHz в водном растворе ПАВ при температуре от 35 до $40^\circ C$ в течение 3 min; последующей воздушно-абразивной обработке на аппарате АСОЗ 1.2 МЕГА (ООО ВЕГА-ПРО, Екатеринбург) порошком электрокорунда Белэкт № 25 (ТУ 9391-094-45814830-2003) дисперсностью $250–300 \mu m$ в течение 5 min.

Композиционное покрытие формировали путем последовательного электроплазменного напыления подслоя из порошка титана в течение 10–12 с и слоя порошка Mg ГА в течение 6–8 с. Плазменное напыление покрытий производилось на полуавтоматической установке УПН-28 (НПО РЕМПЛАЗМА, Москва) при следующих технологических режимах: ток дуги — 300 А, дисперсность порошка титана — 100–150 мкм, дисперсность порошка Mg ГА — до 90 мкм, расход плазмообразующего газа (аргон) — 20 л/мин, дистанция напыления порошка титана до 150 мм, дистанция напыления порошка Mg ГА до 50 мм.

Рентгеноструктурный фазовый анализ исходного порошка Mg ГА и образцов с покрытием, сформированным электроплазменным напылением данного порошка, проводился на дифрактометре Xcalibur/Gemini A с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K α -излучение). Для анализа дифрактограмм применялась программная среда Match! 2003–2009 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany с использованием баз данных American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) и Crystallography Open Database (COD).

Исследование ИК-спектров Mg ГА проводилось на фурье-спектрометре FT-801 (ООО НПФ „СИММЕКС“, г. Новосибирск) в интервале волновых чисел 500–4000 см $^{-1}$, таблетки с KBr.

Исследования морфологии поверхности образцов проводились с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 и цифрового фотоаппарата Sony DSC-W710. Структура покрытия исследовалась на поперечных шлифах с использованием металлографического микроскопа МИМ-8.

Адгезию плазмонапыленного покрытия определяли методом сдвига (ГОСТ 14759–69) на испытательной универсальной машине ИР 5082-100 (ООО ИМПУЛЬС, Иваново) при скорости перемещения рабочей траверсы 0.5 мм/мин.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что исходный порошок магнийзамещенного ГА в результате напыления частично разлагается в основном на: MgO (оксид магния) [8], CaMg $_3$ (CO $_3$) $_4$ (huntite) [9], Ca $_9.5$ MgP $_7$ O $_{28}$ (whitlockite) [10], Ca $_3$ (PO $_4$) $_2$ (β -трикальцийфосфат) [11], Mg $_3$ (PO $_4$) $_2$ (farringtonite) [12] (рис. 1). В общем можно констатировать, что магний оказывает дестабилизирующее действие на структуру ГА. Данный факт объясняется различием ионных радиусов кальция и магния и не противоречит результатам работы [4].

ИК-анализ образцов Mg ГА, термообработанных при 200 и 600 °С (рис. 2, *a, b*) показал, что частоты колебаний основных групп PO $_4^{3-}$, O–P–O, OH в основном соответствуют образцу синтетического ГА. При переходе от температуры 200 к 600 °С происходит сужение основных полос поглощения, что свидетельствует об увеличении кристалличности образца Mg ГА.

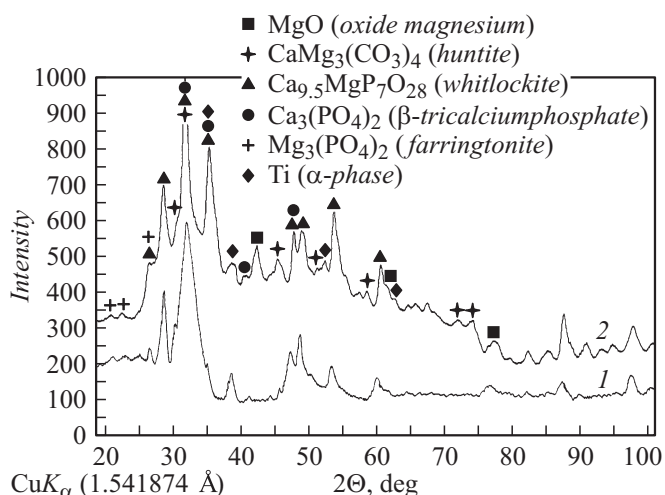


Рис. 1. Дифрактограммы порошков до (1) и после электроплазменного напыления (2) на титановую основу.

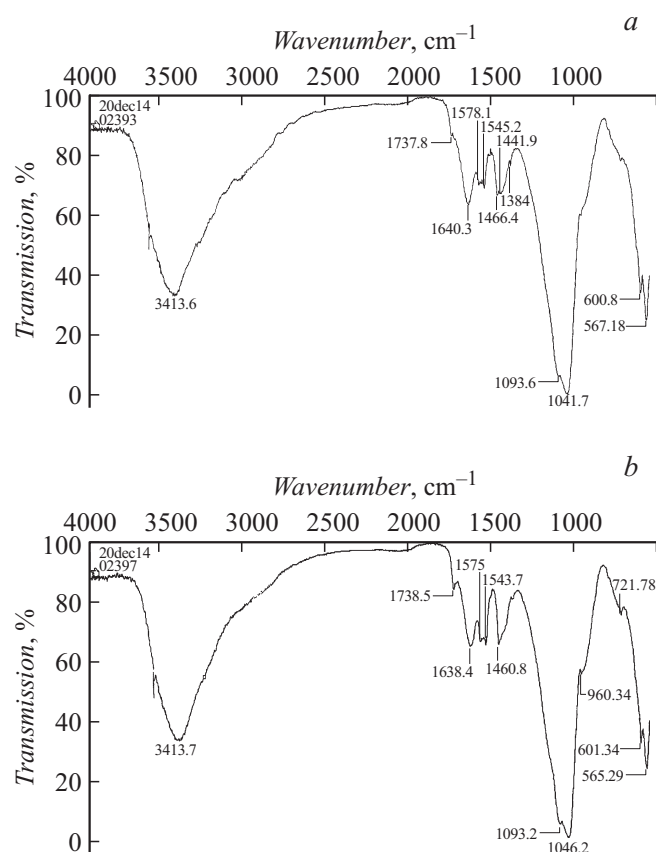


Рис. 2. ИК-спектр Mg ГА: *a* — термообработанного при 200 °С, *b* — термообработанного при 600 °С.

Для определения адгезии покрытия по методу нормального отрыва сдвига образцы попарно склеивали напыленными поверхностями. В качестве клея использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ТУ 2252-003-62517430-01) с полиэтиленполиаминовым отвердителем, которая выдерживает удельные нагрузки на разрыв 35–40 МПа.

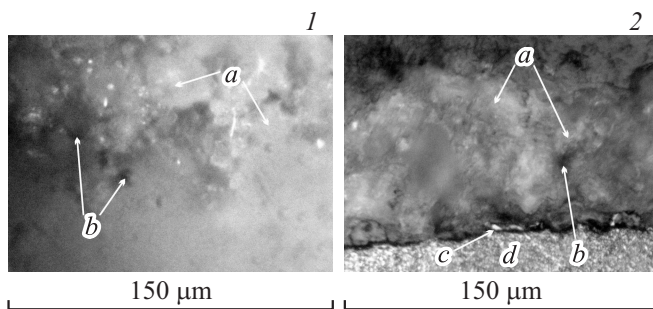


Рис. 3. Морфология поверхности (1) и микрошлиф (2) образцов с плазмонапыленным Mg ГА покрытием: *a* — плазмонапыленные частицы порошка Mg ГА, *b* — поры, *c* — плазмонапыленный титановый подслои, *d* — подложка из компактного титана.

Чтобы склеивание получилось качественным, образцы прижимали друг к другу с помощью грузов и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Адгезия определяется как среднее отношение усилия отрыва склеенных образцов к площади участка отрыва (ГОСТ 27890–88). Максимальное усилие, при котором произошел отрыв плазмонапыленного покрытия, составило 5.4 kN. Адгезия плазмонапыленного Mg ГА покрытия составила 14.0–14.9 МПа, что превышает средние показатели адгезии для ГА плазмонапыленных покрытий (порядка 10–11 МПа) [3]. Предположительно увеличение адгезии связано с получением более равномерной структуры плазмонапыленного Mg ГА покрытия и присутствием в покрытии β -трикальцийфосфата (возникает вследствие дестабилизации структуры ГА магнием [4]), который по экспериментальным данным [3] обладает повышенными показателями адгезии, по сравнению с ГА покрытиями.

Микрофотография поверхности образцов с плазмонапыленным Mg ГА покрытием приведена на рис. 3, 1. Анализ полученных изображений показал, что плазмонапыленное Mg ГА покрытие обладает однородностью по всей поверхности. Покрытие состоит как из отдельных частиц размером порядка 20–40 μm , так и их агломератов размером до 100 μm , что соответствует характеристикам плазмонапыленных ГА покрытий, полученных при аналогичных режимах плазменного напыления [3]. Анализ микрошлифов показал, что толщина сформированного Mg ГА покрытия составляет порядка 90–110 μm , в свою очередь структура покрытия является однородной, наблюдаются отдельные проплавленные плотноупакованные частицы порошка Mg ГА размерами 20–50 μm , между которыми различимы закрытые поры (пустоты) порядка 10–15 μm (рис. 3, 2), что сопоставимо со значениями закрытой пористости для плазмонапыленных ГА покрытий [3].

Анализ полученных результатов показывает, что введение магния в структуру гидроксиапатита не оказывает негативного влияния на морфологию плазмонапыленных покрытий.

Выводы

1. Проведен синтез Mg^{2+} ГА методом осаждения из водных растворов нитрата кальция, нитрата магния, диаммонийфосфата и гидроксида аммония, подтверждена его структура методами РФА и ИК-спектроскопии.

2. В процессе электроплазменного напыления Mg^{2+} ГА происходит его разложение, идентифицированы следующие вещества: MgO , $\text{CaMg}_{\sim 3}(\text{CO}_{\sim 3})_{\sim 4}$, $\text{Ca}_{9.5}\text{MgP}_7\text{O}_{28}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, что подтверждает дестабилизирующее действие магния на структуру ГА.

3. Показано, что морфология плазмонапыленного Mg ГА покрытия обладает однородностью по всей поверхности, покрытие состоит как из отдельных частиц размером порядка 20–40 μm , так и их агломератов размером до 100 μm , внутренняя структура имеет закрытые поры размером порядка 10–15 μm , что сопоставимо с соответствующими характеристиками плазмонапыленных ГА покрытий.

4. Адгезия плазмонапыленного Mg ГА покрытия составляет 14.0–14.9 МПа, что превышает примерно на 20% средние показатели адгезии для композиционных покрытий на основе ГА, сформированных электроплазменным напылением.

5. На основании проведенных исследований и анализа литературных данных можно заключить, что полученные электроплазменным напылением Mg ГА покрытия весьма перспективны для применения в медицинской практике, в том числе в дентальной имплантологии и травматологии, благодаря однородной морфологии, высоким адгезионно-когезионным характеристикам и остеointеграционному потенциалу [5–6]. В настоящее время авторами настоящей работы проводятся комплексные медико-биологические испытания полученных порошков и покрытий на их основе *in vitro* и *in vivo* в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10993–2009 „Оценка биологического действия медицинских изделий“.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ — докторов наук МД-462.2014.8 и кандидатов наук МК-457.2014.8, гранта РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-02767 а.

Список литературы

- [1] Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
- [2] Данильченко С.Н. // Вісник СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка, 2007. № 2. С. 33–59.
- [3] Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий: монография. М.: Спецкнига, 2012. 301 с.
- [4] Fadeev I.V., Barinov S.M., Shvorneva L.I., Orlovskii V.P. // Inorganic Materials. 2003. Vol. 39. N 9. С. 947–950.

- [5] *Li Z.* Mg/Hydroxyapatite composites for potential bio-medical applications // Thesis submitted for the degree of M. Phil at the Brunel University Brunel Centre for Advanced Solidification Technology (BCAST). August 2010 BCAST. 116 p.
- [6] *Wang B., Huang P., Ou C., Li K., Yan B., Lu W.* // Intern. J. Molec. Sci. 2013. Vol. 14. P. 23 614–23 628.
- [7] Пат. США № 6921544. Способ получения кристаллического магнийзамещенного гидроксиапатита. 06.03.2001.
- [8] *Fiquet G., Richet P., Monlagnac G.* // Phys. Chem. Mineral. 1999. Vol. 27. P. 103–111.
- [9] *Dollase W.A., Reeder R.J.* // American Mineralogist. 1986. Vol. 71. P. 163–166.
- [10] *Schroeder L.W., Dickens B., Brown W.E.* // J. Sol. Stat. Chem. 1977. Vol. 22. P. 253–262.
- [11] *Sugiyama K., Tokonami M.* // Phys. Chem. Mineral. 1987. Vol. 15. P. 125–130.
- [12] *Nord A.G., Kierkegaard P.* // Acta Chem. Scandinav. 1968. Vol. 22. P. 1466–1474.