

Влияние температуры титановой подложки на фазовый состав плазменного покрытия гидроксиапатита

Т. Р. Чуева, Н. В. Гамурар, В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. А. Радюк, В. С. Комлев, А. Ю. Тетерина, В. Ф. Шамрай, А. Б. Михайлова

Определены режимы напыления плазменных покрытий гидроксиапатита (ГА) на Ti подложки, позволяющие получать минимальную пористость, максимальные величины механических свойств, стабильность структуры и фазового состава. ГА покрытие, напыленное на Ti подложку с начальной температурой 20 °С, дополнительно содержало 14,19 % высокотемпературной фазы $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и небольшое количество CaO. При напылении на Ti подложку с начальной температурой 550 °С содержание $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ снизилось вдвое. Предварительный подогрев Ti подложки до 550 °С повышает содержание равновесной ГА фазы в покрытии до 92 %. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано отсутствие локального тепловыделения при 723 °С, который наблюдается у покрытия, напыленного на не подогретую подложку. У ГА покрытия, напыленного на подложку с начальной температурой 550 °С отсутствует гало на рентгенограмме. Гидротермическая обработка (ГТО) ГА покрытия при 650 °С увеличивает содержание ГА до 98 % независимо от температуры предварительного подогрева Ti подложки. После ГТО $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фаза отсутствует. Независимо от состояния покрытий методом ДСК фиксируется плавное выделение тепла в интервале 450 – 1000 °С, количество которого больше у ГА покрытий после ГТО. Причина такого явления требует дополнительных исследований. Размер кристаллитов в напыленных покрытиях, 42,1 – 43,1 нм, повышается после ГТО до 64,4 – 68,3 нм и соизмерим с размером кристаллитов в напыляемой порошке, 57,4 нм.

Ключевые слова: гидроксиапатит, плазменные покрытия, гидротермическая обработка, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-33-43

Введение

Объемы использования внутрикостных имплантатов в мире растут [1 – 4]. Металлические имплантаты имеют хорошие механические свойства в условиях циклического нагружения. Однако, десятикратная разница в модулях упругости между металлом и костной тканью и отсутствие между ними химического взаимодействия на раннем этапе вживления требует особой организации поверхности имплантата: шероховатость, промежуточный модуль упругости и биоактивность. Наиболее экономичным и быстрым способом организации такой поверхности является плазменное напыление покрытий гидроксиапатита (ГА) с титановым

подслоем [1 – 4]. Современные композиционные плазменные покрытия состоят из плотных ГА – Ti слоев, поскольку предыдущие варианты с пористыми слоями имели низкие механические свойства и не оптимальный размер пор [1]. Плотное ГА покрытие на поверхности титанового имплантата тоже имеет недостатки, механическая нагрузка передается через ГА слой, который при напылении на титан при комнатной температуре имеет низкие механические свойства и неравновесную структуру, которая относительно быстро растворяется в организме [1]. Одним из вариантов формирования композиционного покрытия является трехмерное капиллярно-пористое (ТКП) Ti покрытие с биоактивным слоем на его свободной поверхности. ТКП

Ti в виде гребней и впадин реализует соединение с новой костной тканью по принципу соединения винт – гайка, что важно в случае полного растворения биоактивного покрытия при длительном вживлении ~ 5 лет [5]. При напылении ГА на ТКП Ti при температуре 550 °С можно сформировать более равновесное ГА покрытие, но возникает проблема снижения скорости растворения ГА покрытия, уменьшения его биоактивности. Эту проблему можно решить формированием градиентного покрытия с более стабильным ГА слоем или новым классом биоактивных материалов $\text{CaTi}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_6$ и быстрорастворимым слоем на свободной поверхности, например, трикальций фосфата (ТКФ) [6]. На момент окончания процесса напыления ТКП Ti его температура достигает 550 °С. Последующее напыление ГА покрытия на ТКП Ti без перерыва во времени меняет структуру, фазовый состав и степень равновесности ГА слоя по сравнению с напылением покрытия на не подогреваемую подложку. В этом случае необходимо установить фазовый состав ГА покрытия, степень его равновесности, как в состоянии после плазменного напыления, так и после возможной последующей ГТО для прогнозирования поведения ГА слоя в живом организме.

Цель работы — исследование влияния температуры титановой подложки на фазовый состав покрытия ГА.

Методика и материалы

Покрытия напыляли ГА порошком фирмы “Плазматехника” с размером частиц 25 – 63 мкм на универсальной промышленной плазменной установке УПУ-3д, с использованием плазмотрона ПП-25 с диаметром канала анод 6 мм и вводом порошка внутрь канала на расстоянии 9 мм от выходного торца анода. Покрытие формировали на плоской подложке 12 г 12 мм, толщиной 1,5 мм, титанового сплава ОТ4-1. Подложки плотно располагались на стальных пластинах толщиной 5 мм для сохранения температуры предварительного подогрева. Подложку перед напылением подвергали абразивной обработке оксидом алюминия со средним размером частиц 750 мкм. Оптимизация режимов плазменного напыления была проведена ранее по величине коэффициента использования материала (КИМ) [7]. В этом случае большая часть напыляемых частиц при соударении с подложкой находится в жидком состоянии. По такому механизму формируются плотные покрытия, состоящие из дискообразных частиц, затвердевших на подложке

при высоких скоростях охлаждения, что определяет формирование быстро закаленной структуры с нано размерами кристаллитов (рентгеноаморфное состояние). Нанесение покрытий проводили на одном режиме: расход смеси плазмообразующих газов Ar – N составлял 32,5 л/мин, напряжение на дуге плазмотрона — 62 В, ток — 375 А, мощность плазмотрона — 23,3 кВт, дистанция — 95 мм, скорость перемещения подложек относительно плазмотрона — 300 мм/с. Толщину покрытий варьировали от 200 до 300 мкм. Начальная температура подложек в работе составляла 20 или 550 °С. Нагрев образцов перед напылением проводили в воздушной атмосфере муфельной печи в течение 20 мин. Нагретые образцы в течение 1 с помещали под плазмотрон и напыляли. После напыления образцы возвращали в печь и охлаждали вместе в ней. После напыления часть образцов подвергли гидротермической обработке (ГТО) при 650 °С в специально изготовленной лабораторной установке, по ранее разработанной методике [7, 8]. Фазовый состав исходного порошка и измельченных покрытий определяли с использованием рентгеновского дифрактометра “UltimaIV Rigaku” (Япония), режим съемки — CuK_α -излучение по методу Брегга – Брентано, интервал по 2θ (град.) — 9 – 125, шаг съемки — 0,02, экспозиция на точку съемки — 2 с.

Калориметрические исследования проводили на калориметре Setaram Setsys Evolution. Образец массой 57 мг нагревали до 1400 °С со скоростью 20 °С/мин в атмосфере Ar в корундовых тиглях. Повторный нагрев для получения базовой линии для первого цикла нагрева осуществляли в тех же условиях. Для корректного расчета тепловых эффектов вычисления выполняли на исходных кривых, но с учетом начальной и конечной точки эффекта, определенных на кривых после вычитания базовой линии.

Результаты

ГА покрытие, напыленное на подложки с начальной температурой 20 °С, дополнительно содержало высокотемпературную фазу $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 14,19 % и небольшое количество CaO (рис. 1, табл. 1). При напылении на подложку с начальной температурой 550 °С содержание $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ снижалось вдвое. После ГТО покрытий $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фаза в покрытиях отсутствовала. Небольшое количество TiO_2 фазы формировалось при ГТО и при отделении покрытия от подложки оставалось в образцах, подготовленных для рентгеновского анализа. В ряде исследований на границе ГА по-

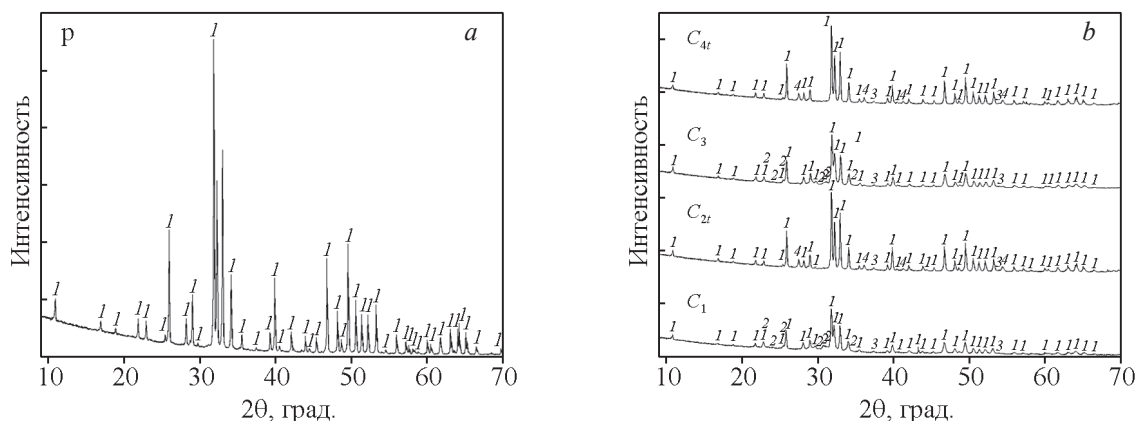


Рис. 1. Результаты рентгенодифракционного анализа: *a* — исходного порошка гидроксиапатита, *b* — образцов покрытий, полученных в результате напыления на подложку из титана при различных исходных температурах подложки (C_1 — 20°C; C_3 — 550°C) и после ГТО обработки (C_{2t} — 20°C + ГТО; C_{4t} — 550°C + ГТО). 1 — гидроксиапатит, 2 — α -трикальций фосфат ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), 3 — CaO, 4 — TiO_2 (рутил).

Fig. 1. Results of X-ray diffraction analysis of: *a* — the initial hydroxyapatite powder, *b* — samples of coatings obtained as a result of spraying onto a titanium substrate (*b*) at different initial substrate temperatures (C_1 — 20 °C; C_3 — 550 °C) and after hydrothermal treatment (C_{2t} — 20 °C + hydrothermal treatment; C_{4t} — 550 °C + hydrothermal treatment). 1 — Hydroxyapatite, 2 — α -tricalcium phosphate ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), 3 — CaO, 4 — TiO_2 (Rutile).

крытия с Ti фиксировали CaTiO_3 фазе [9]. Если не учитывать TiO_2 фазу, то содержание ГА фазы 98,4 % после ГТО очень точно соответствует ее содержанию в ранее проведенных исследованиях [7] — 98 %. Кристаллиты в исходном порошке для напыления имели размер 57 нм, размер кристаллитов в покрытиях был меньше — 42,1 – 43,1 нм, но повышался при последующей ГТО до 68,3 – 64,4 нм (табл. 1). Остаточные напряжения растяжения в ГА покрытиях формируются вследствие разницы коэффициента термического расширения (КТР) Ti и ГА и температур покрытия и подложки (табл. 1). Эти напряжения имеют минимальное значение после ГТО.

Локальный тепловой эффект при 723 °C имеет место у покрытия, напыленного на не подогретую поверхность (табл. 2, рис. 2). Ранее аналогичный эффект наблюдали при 720 °C у ГА покрытия, напыленного при таких же режимах [7]. У покрытия, напыленного на подложку с начальной температурой 550 °C, нет локального теплового эффекта (рис. 2), что тоже наблюдали ранее [7]. Следует отметить наличие эффекта плавного выделения тепла в широком интервале температур — 440 – 1000 °C, для напыляемого порошка и покрытий в состоянии после напыления и после ГТО.

Тепловые эффекты в интервале 440 – 1000 °C подсчитаны после вычитания кривой повторного

Таблица 1

Содержание фаз в исходном порошке, покрытиях после напыления и после ГТО

Table 1

Phase content in the original powder, coatings after spraying and after hydro heat treatment

Образцы	Температура подложки, °C	Гидротермальная обработка	Содержание фаз, масс. %				Размер ГА кристаллитов, нм	Напряжения, %
			ГА	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaO	TiO_2		
p	—	—	100	—	—	—	57,4	0
C_1	20	—	83,3	14,19	1,8	—	42,1	0,167
C_{2t}	20	+	94,7	—	1,2	4,1	68,3	0,078
C_3	550	—	92,3	6,4	1,3	—	43,1	0,181
C_{4t}	550	+	95,4	—	1,4	3,4	64,4	0,009

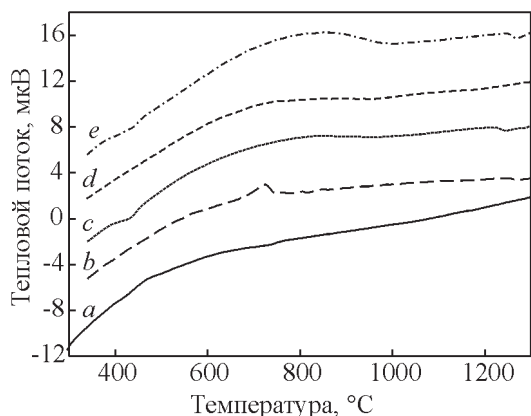


Рис. 2. ДСК кривые: *a* — порошок для напыления; покрытия: *b* — образец C₁, *c* — образец C_{2t}, *d* — образец C₃, *e* — образец C_{4t}.

Fig. 2. DSC curves: *a* — powder for spraying; coatings: *b* — sample C₁, *c* — sample C_{2t}, *d* — sample C₃, *e* — sample C_{4t}.

нагрева (базовая линия) (табл. 2). Этот тепловой эффект был выше у покрытия напыленного на подложку с температурой 550 °C по сравнению с покрытием напыленным на подложку с начальной температурой 20 °C. Этот тепловой эффект повышался после ГТО в том же порядке — был максимален у образца, напыленного на подложку с температурой 550 °C.

Следует отметить, что при повторном нагреве образцов без ГТО виден небольшой обратимый эффект в диапазоне температур 600 – 660 °C (рис. 3*a*), а для образцов с ГТО такой эффект не характерен или ничтожно мал (рис. 3*b*).

Обсуждение

ГА фаза в костной ткани живого организма изменяется во времени, что определяется природой

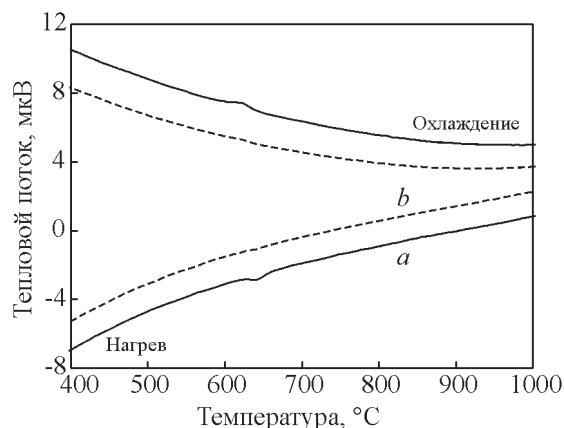


Рис. 3. Характерные ДСК-кривые повторного нагрева покрытий: *a* — без ГТО, *b* — после ГТО.

Fig. 3. Typical DSC curves of reheating coatings: *a* — without hydro heat treatment, *b* — subjected to hydro heat treatment.

живого организма, идет подстраивание минеральной составляющей костной ткани под внутренние и внешние условия жизни. От плазменного биоактивного покрытия требуется растворяться на начальной стадии вживления и быть стабильным и мало растворимым на позднем этапе вживления. Стабильностью ГА плазменного покрытия можно управлять. Стабильное равновесное состояние ГА покрытия достигается при последующей термообработке при 600 – 700 °C, но при этом происходит уменьшение объема ГА покрытия с формированием трещин вследствие перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние, совместного эффекта кристаллизации и гидроксирования [1, 10]. На формирование трещин влияет разница в КТР ГА и Ti, а также разница температур напыляемых частиц (~2000 °C) и начальной температурыложки (20 °C) [1].

Таблица 2

Результаты ДСК-исследования ГА покрытий

Table 2

Results of DSC study of HA coatings

Образцы	Температура подложки, °C	Гидротермальная обработка	Температура начала теплового эффекта, T _{on} , °C	Температура окончания теплового эффекта, T _{off} , °C	Температура максимума теплового эффекта, T _p , °C	Энтальпия, (мкВ·с)/мг
C ₁	20	–	468	860	722	19,2
C _{2t}	20	+	436	1001	696	65,3
C ₃	550	–	471	959	706	38,2
C _{4t}	550	+	444	998	746	72,3

Таблица 3

Температуры эффектов по данным ДСК исследований покрытий

Table 3

Temperatures of effects according to DSC coatings

Дистанция напыления, мм	Температура подложки, °С	Температура начала перехода неравновесной фазы в равновесное состояние, T_x , °С	Температура 1-го пика теплового эффекта, T_{p1} , °С	Температура 2-го пика теплового эффекта, T_{p2} , °С	Температура 3-го пика теплового эффекта, T_{p3} , °С	Источник, (комментарий: скорость нагрева и атмосфера при ДСК)
150	20	618		690	727	[7] (20 °С/мин, аргон)
95	20	615		679	720	
95	550	685		—	723	
150	20		510	630	720	[12] (5 °С/мин, воздух)
100			371	587	675	[13] (5 °С/мин, азот)
100	20		394	618	719	[13] (20 °С/мин, азот)

Основные цели настоящего исследования достигнуты, в состоянии после напыления покрытие имеет небольшое содержание ТКФ фазы и высокие значения содержания ГА фазы — 83,3 % и 92,3%, соответственно для подложек с начальной температурой 20 и 550 °С. Поскольку режимы плазменного напыления в этих двух случаях были одинаковы, то можно предположить, что более высокое значение содержания ГА фазы при температуре предварительного нагрева подложки 550 °С объясняется возможностью частичного превращения дополнительной фазы $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в напыляемой частице в ГА уже при формировании покрытия на подложке и при последующем медленном охлаждении до комнатной температуры. Полное превращение $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в ГА фазу происходит при ГТО и не зависит от начальной температуры подложек, содержание ГА 98,8 масс. % (без учета TiO_2).

Особое ведение процесса напыления ТКП Ti покрытия приводит к высокой температуре его поверхности на момент окончания напыления — до 550 °С [11]. Напыление ГА покрытия при такой начальной температуре позволяет получать стабильное состояние, при ДСК измерениях локальный тепловой эффект выделения тепла перехода ГА фазы в стабильное состояние отсутствует (рис. 2), а при напылении на подложку с начальной температурой 20 °С фиксируется тепловой эффект с максимумом при 720 °С, как и в предыдущем нашем исследовании и в более ранних исследованиях других авторов, полученных при ДСК анализе в инертной атмосфере (табл. 3) [8, 9]. Проведение ДСК

исследований во влажной атмосфере, приводит к снижению температуры начала теплового эффекта и даже к появлению трех экзотермических пиков [12]. В работе [13] наличие этих трех пиков объяснили протеканием следующих реакций: аморфный фосфат кальция (АФК) \rightarrow ГА, АФК \rightarrow ГА + ТТСР, АФК \rightarrow ГА + СаО.

Пока не понятна причина плавного выделения тепла у всех четырех образцов в широком интервале температур 440 – 1000 °С. Тепловой эффект этого интервала у образцов после ГТО выше, чем у образцов в состоянии после напыления (табл. 2). Плавное выделение тепла в этом температурном диапазоне наблюдали в [12] и для покрытий с аморфной и кристаллической фазами. В [12] данное явление связывают со “структурной релаксацией характерной для неравновесных покрытий, которые были быстро охлаждены”. Это плавное выделение тепла отмечается в покрытиях, имеющих рентгенограмму близкую к равновесной, как у порошка для напыления. Размер кристаллитов для этих покрытий составляет 64,4 – 68,3 нм, что не значительно больше, чем у исходного порошка 57,4 нм. Плавное выделение тепла у образцов покрытий в широком интервале температур 440 – 1000 °С требует дальнейших исследований.

Получение стабильного ГА покрытия при напылении на Ti подложку с предварительным подогревом ее до 550 °С может снижать биоактивность имплантата на начальном этапе вживления, но ее можно сохранить напылением композиционного слоистого покрытия ГА + ГА-ТКФ + ТКФ [14]. В

этой работе сделано предположение, что быстрорастворимый ТКФ слой увеличит формирование новой костной ткани на начальном этапе вживления [14]. Формирование композиционного ТКП Ti + ГА + ТКФ покрытия предусмотрено и по разрабатываемой нами технологии. Быстрорастворимый ТКФ слой может быть сформирован плазменным напылением или после дополнительной химической обработки с целью получения еще более растворимого продукта, с большей удельной поверхностью [15]. При разработке ТКП Ti + ГА + ТКФ покрытий надо учитывать фазовое состояние ТКФ слоя, как в состоянии после напыления, так и после возможной ГТО. Если предполагать напыление ТКФ на ГА слой в одном технологическом процессе при начальной температуре подложки 550 °С, то фазовое состояние ТКФ слоя будет зависеть от фазового состояния исходного порошка, наличия α - или β -фазы [15]. При напылении α -ТКФ порошка на Ti подложку при температуре предварительного подогрева 550 °С в покрытии фиксируется 100 масс. % α -ТКФ, а при напылении β -ТКФ порошка: в покрытии 79 масс. % α -ТКФ – 21 масс. % β -ТКФ [7]. При необходимости выполнения ГТО фазовый состав обоих ТКФ покрытий примерно одинаков, в масс. %: 33 – 35 % α -ТКФ, 37 – 40 % β -ТКФ, 27 – 28 % ГА [15]. Рассмотренный фазовый состав ТКФ покрытий может быть полезен для прогнозирования биоактивности этих покрытий. Известен экспериментальный результат по формированию новой костной ткани в образцах ТКФ цилиндрической формы диаметром 8 мм и высотой 4,5 мм, установленных в титановых корпусах [16]. Площадь незанятая новой костной тканью в имплантатах с α -ТКФ и β -ТКФ с плотностью соответственно 53 и 56 % после 8 недель вживления уменьшилась для имплантата с α -ТКФ до 68 %, а для β -ТКФ до 93 % [16]. Очевидно, что биоактивность α -ТКФ фазы выше, что надо учитывать, как при выборе порошка для напыления, так и температуры предварительного подогрева подложки и ГТО. Следует отметить определенные различия, в поведении ТКФ покрытия и ТКФ фазы в ГА покрытии. В данном исследовании после ГТО ГА покрытия ТКФ фаза в нем отсутствует. Можно предположить, что ТКФ, формируемый при разложении ГА фазы при напылении ГА порошка, имеет более не равновесное состояние, что позволяет легче выполнить обратный переход ТКФ фазы в ГА фазу. В разрабатываемом композиционном ТКП Ti + ГА + ТКФ покрытии между Ti и ГА уже при напылении на подложку при 550 °С формируется биоактивный слой CaTiO_3 , который может сохра-

нять прочное соединение новой костной ткани с поверхностью имплантата после полного растворения ГА в живом организме [17 – 19].

Остается открытым вопрос о природе острого пика выделения тепла при ДСК, в нашем случае при 720 °С. В работах [12, 13] сделано предположение, что при этой температуре происходит переход аморфной фазы в кристаллическую. Аморфная фаза в плазменном покрытии определена электронной микроскопией на просвет [20]. Гало на рентгенограмме плазменных ГА покрытий толщиной до 536 мкм разделили на три гало [21]. Два гало от аморфных фаз D_{max1} и D_{max2} располагаются в промежутках между 29,4 – 29,8 и 31,0 – 31,4 градусами, а гало от наноразмерной фазы D_{max3} — между 32,0 и 32,4 градусами (размер кристаллитов этой фазы < 10 нм рассчитан для самого толстого покрытия). Гало D_{max1} быстро уменьшалось по мере увеличения толщины покрытия при напылении, а гало D_{max2} доминировало в покрытии толщиной 317 мкм. Гало D_{max3} наблюдалось в покрытиях с толщиной 373 и 536 мкм, при этом гало D_{max2} уменьшалось, а гало D_{max1} полностью исчезало. Аморфная фаза в покрытиях может иметь разные структуры и компоненты, в зависимости от скорости охлаждения частиц [21]. *In vitro* аморфные фаза D_{max1} и D_{max2} растворяются, а апатит из раствора осаждается на наноразмерной D_{max3} фазе. Оптимальный фазовый состав плазменного покрытия должен состоять в основном из кристаллического ГА, нано кристаллического ГА, в виде D_{max3} фазы, для долгосрочного использования, и определенного содержания аморфной фазы для повышения биосовместимости на ранних стадиях вживления частиц [21]. Исследования предполагаемой аморфной фазы в ГА покрытиях продолжаются. Микродифракция при минимальном размере пятна 5 – 7 нм ясно показывает кристаллический характер наночастиц в ГА сборке [22, 23]. Конгломераты ГА наночастиц дают широкие диффузные кольца при анализе методом трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (high resolution transmission electron microscopy — HRTEM) [23]. Синтезированный высушенный аморфный фосфат кальция (АФК) показывает две морфологически формы: сферидальный и дискообразный. АФК преобразуется в кристаллический апатит после начального шага осаждения ГА [24]. Кристаллические фазы были обнаружены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в то время как рентгеновские спектры все еще показывали только аморфную фазу [24]. Методом ПЭМ в порошке натурального

гидроксиапатита из костной ткани обнаружены только наноразмерные фазы, хотя на рентгенограмме фиксировали гало [25]. Установлено: интенсивный рост кристаллитов с 20 до 120 нм, уменьшение удельной площади поверхности с 25 до 3 м²/г и тепловой эффект в ДСК исследованиях в интервале температур 700 – 800 °С, с максимумом при температуре 753,2 °С, как в случае выделения тепла при переходе предполагаемой неравновесной (аморфной) фазы в кристаллическую фазу [25]. Можно предположить, что проведение ДСК исследований ГА покрытий во влажной атмосфере ускоряет процесс роста кристаллов и приводит к снижению температуры пика выделения тепла [12]. Гало от аморфной фазы на рентгенограмме зафиксировали от нанокристаллов размером 19 нм в нормальной костной ткани, при остеопорозе размер кристаллов выше 34 нм (сравнили с химическим ГА продуктом, 191 нм) [26]. Кроме того, на рентгенограмме покрытий в состоянии после напыления, гало лежит на углах, где присутствуют самые сильные рефлексы от ГА и α -ТКФ фаз. Можно предположить, что при разложении ГА фазы в плазменной струе, в покрытии фиксируются ГА и α -ТКФ фазы с разным химическим составом вследствие статистического распределения температуры плазменного потока и закалки из жидкого состояния со скоростями 10⁸ К/с. Этот процесс тоже может быть ответственным за формирование гало на рентгенограмме в дополнение к нано размеру этих фаз, что и фиксирует электронная микроскопия высокого разрешения. Получение 98 масс. % ГА фазы после ГТО предполагает, что химический состав при напылении изменяется не значительно, колеблется около своего среднего значения, потерю гидроксильных групп в этом рассуждении не учитываем, а имеем в виду только содержание Р и Са.

Выводы

1. Предварительный подогрев титановой подложки до 550 °С повышает содержание ГА фазы в покрытии с 85 до 92 масс. %. Гидротермическая обработка ГА покрытия при 650 °С увеличивает содержание ГА до 98 масс. % не зависимо от температуры предварительного подогрева подложки.

2. Предварительный подогрев титановой подложки до 550 °С повышает равновесность ГА фазы, при ДСК отсутствует локальный эффект выделения тепла при 720 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 20-19-00671

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.
- Van Oirschot B.A.J.A., Eman R.M., Habibovic P., Leeuwenburgh S.C.G., Tahmasebi Z., Weinans H., Alblas J., Meijer G.J., Jansen J.A., van den Beucken J.J.J.P. Osteophilic properties of bone implant surface modifications in a cassette model on a decorticated goat spinal transverse process. *Acta Biomaterialia*, 2016, vol. 37, pp. 195 – 205.
- Heimann R.B. Plasma-sprayed bioactive ceramic coatings with high plasma-sprayed bioactive ceramic coatings with high resorption resistance based on transition metal-substituted calcium hexaorthophosphates. *Materials*, 2019, vol. 12, art. 2059, doi:10.3390/ma12132059.
- Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. Review. *Materials Science and Engineering C*, 2015, vol. 55, pp. 272 – 326.
- Tonino A.J., Th`erin M., Doyle C. Hydroxyapatite-coated femoral stems histology and histomorphometry around five components retrieved at post mortem. *J. Bone Joint Surg [Br]*, 1999, vol. 81-B, pp. 148 – 154.
- Yun-Mo Sung, Yeong-Keun Shin, Yong-Won Song, Mamaev A.I., Mamaeva V.A. Nanocrystal formation in hydroxyapatite films electrochemically coated on Ti – 6 Al – 4 V alloys. *Crystal Growth & Design*, 2005, vol. 5(1), pp. 29 – 32.
- Калита В.И., Комлев Д.И., Комлев В.С., Федотов А.Ю., Радюк А.А. Покрытия на основе гидроксиапатита для внутрикостных имплантатов. *Материаловедение*, 2015, № 10, с. 42 – 48.
- Lugscheider E., Knepper M., Heimberg A., Dekker A., Kirkpatrick C.J. Cytotoxicity investigations of plasma sprayed calcium phosphate coatings. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1994, vol. 5, pp. 371 – 375.
- Jin-Woo Park, Yusuke Tustusmi, Chong Soo Lee, Chan Hee Park, Youn-Jeong Kim, Je-Hee Jang, Dongwoo Khang, Yeon-Min Im, Hisashi Doi, Naoyuki Nomura, Takao Hanawa. Surface structures and osteoblast response of hydrothermally produced CaTiO₃ thin film on Ti – 13 Nb – 13 Zr alloy. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 7856 – 7863.
- Pham D.Q., Berndt C.C., Gbureck U., Zreiqat H., Truong V.K., Ang A.S.M. Mechanical and chemical properties of Baghdadite coatings manufactured by atmospheric plasma spraying. *Surface & Coatings Technology*, 2019, vol. 378, pp. 1 – 15, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124945>.
- 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*, 2016, vol. C 60, pp. 255 – 259.

12. Gross K.A., Gross V., Berndt C.C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, vol. 81, iss. 1, pp. 106 – 112.
13. Feng C.F., Khor K.A., Liu E.J., Cheang P. Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Scripta mater.*, 2000, vol. 42, pp. 103 – 109.
14. 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.
15. Баринов С.М., Иванников А.Ю., Калита В.И., Комлев Д.И., Комлев В.С., Радюк А.А., Смирнов И.В., Федотов А.Ю. Композиционные покрытия на основе низкотемпературных фосфатов кальция для внутрикостных имплантатов. *Материаловедение*, 2017, № 6, с. 36 – 38.
16. Masahiro Yamada, Makoto Shiota, Yasuo Yamashita, Shohei Kasugai. Histological and histomorphometrical comparative study of the degradation and osteoconductive characteristics of α - and β -tricalcium phosphate in block grafts. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl Biomater.*, 2007, vol. 82B, pp. 139 – 148.
17. Sahu M.R., Mallik P.K., Patnaik S.C., Behera A. Synthesis and microstructure CaTiO₃ coating by sol-gel spin-coating process. *International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology (IJRASB)*, 2018, vol. 5, iss. 1, pp. 6 – 9.
18. Калита В.И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Комлев В.С., Демин К.Ю. Граница раздела покрытия гидроксиапатита с титановой подложкой. *Физика и химия обработки материалов*, 2016, № 5, с. 27 – 35.
19. Yadi M., Esfahani H., Sheikhi M., Mohammadi M. CaTiO₃/ α -TCP coatings on CP-Ti prepared via electrospinning and pulsed laser treatment for in-vitro bone tissue engineering. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 401, art. 126256.
20. 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 – 6 Al – 4 V composite coatings. *Biomaterials*, 2003, vol. 24(1), pp. 97 – 105.
21. 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.
22. Суворова Е.И., Клечковская В.В., Бобровский В.В., Хамчуков Ю.Д., Клубович В.В. Наноструктура покрытия, полученного плазменным распылением гидроксиапатита. *Кристаллография*, 2003, т. 48, № 5, с. 934 – 934.
23. Suvorova E.I., Buffat P.A. Electron diffraction from micro- and nanoparticles of hydroxyapatite. *Journal of Microscopy*, 1999, vol. 196, pt. 1, October, pp. 46 – 58.
24. 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.
25. 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.
26. 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. Univ. Med.*, 2011, vol. 30, no.1, pp. 29 – 35.

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. Van Oirschot B.A.J.A., Eman R.M., Habibovic P., Leeuwenburgh S.C.G., Tahmasebi Z., Weinans H., Alblas J., Meijer G.J., Jansen J.A., van den Beucken J.J.J.P. Osteophilic properties of bone implant surface modifications in a cassette model on a decorticated goat spinal transverse process. *Acta Biomaterialia*, 2016, vol. 37, pp. 195 – 205.
3. Heimann R.B. Plasma-sprayed bioactive ceramic coatings with high plasma-sprayed bioactive ceramic coatings with high resorption resistance based on transition metal-substituted calcium hexaorthophosphates. *Materials*, 2019, vol. 12, art. 2059, doi:10.3390/ma12132059.
4. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. *Review. Materials Science and Engineering C*, 2015, vol. 55, pp. 272 – 326.
5. Tonino A.J., Th'erin M., Doyle C. Hydroxyapatite-coated femoral stems histology and histomorphometry around five components retrieved at post mortem. *J. Bone Joint Surg [Br]*, 1999, vol. 81-B, pp. 148 – 154.
6. Yun-Mo Sung, Yeong-Keun Shin, Yong-Won Song, Mamaev A.I., Mamaeva V.A. Nanocrystal formation in hydroxyapatite films electrochemically coated on Ti – 6Al – 4V alloys. *Crystal Growth & Design*, 2005, vol. 5(1), pp. 29 – 32.
7. Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S., Fedotov A.Yu., Radyuk A.A. Hydroxyapatite-based coatings for intraosteal implants. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, no. 4, pp. 486 – 492.
8. Lugscheider E., Knepper M., Heimberg A., Dekker A., Kirkpatrick C.J. Cytotoxicity investigations of plasma sprayed calcium phosphate coatings. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1994, vol. 5, pp. 371 – 375.
9. Jin-Woo Park, Yusuke Tustusmi, Chong Soo Lee, Chan Hee Park, Youn-Jeong Kim, Je-Hee Jang, Dongwoo Khang, Yeon-Min Im, Hisashi Doi, Naoyuki Nomura, Takao Hanawa. Surface structures and osteoblast response of hydrothermally produced CaTiO₃ thin film

- on Ti – 13 Nb – 13 Zr alloy. Applied Surface Science, 2011, vol. 257, pp. 7856 – 7863.
10. Pham D.Q., Berndt C.C., Gbureck U., Zreiqat H., Truong V.K., Ang A.S.M. Mechanical and chemical properties of Baghdadite coatings manufactured by atmospheric plasma spraying. Surface & Coatings Technology, 2019, vol. 378, pp. 1 – 15, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124945>.
 11. 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, 2016, vol. C 60, pp. 255 – 259.
 12. Gross K.A., Gross V., Berndt C.C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings. J. Am. Ceram. Soc., 1998, vol. 81, iss. 1, pp. 106 – 112.
 13. Feng C.F., Khor K.A., Liu E.J., Cheang P. Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings. Scripta mater., 2000, vol. 42, pp. 103 – 109.
 14. 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.
 15. Barinov S.M., Ivannikov A.Yu., Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S., Radyuk A.A., Smirnov I.V., Fedotov A.Yu. Composite coatings based on low-temperature calcium phosphates for intraosseous implants. Inorganic Materials: Applied Research, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 88 – 91.
 16. Masahiro Yamada, Makoto Shiota, Yasuo Yamashita, Shohei Kasugai. Histological and histomorphometrical comparative study of the degradation and osteoconductive characteristics of α - and β -tricalcium phosphate in block grafts. J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl Biomater., 2007, vol. 82B, pp. 139 – 148.
 17. Sahu M.R., Mallik P.K., Patnaik S.C., Behera A. Synthesis and microstructure CaTiO₃ coating by sol-gel spin-coating process. International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology (IJRASB), 2018, vol. 5, iss. 1, pp. 6 – 9.
 18. 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.
 19. Yadi M., Esfahani H., Sheikhi M., Mohammadi M. CaTiO₃/ α -TCP coatings on CP-Ti prepared via electrospinning and pulsed laser treatment for in-vitro bone tissue engineering. Surface and Coatings Technology, 2020, vol. 401, art. 126256.
 20. Dong Z.L., Khor K.A., Quek C.H., White T.J., Cheang P. TEM and STEM analysis on heattreated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti – 6 Al – 4 V composite coatings. Biomaterials, 2003, vol. 24(1), pp. 97 – 105.
 21. 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.
 22. Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Bobrovsky V.V., Khamchukov Yu.D., Klubovich V.V. Nanostructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. Crystallography Reports, 2003, vol. 48, no. 5, pp. 872 – 877.
 23. Suvorova E.I., Buffat P.A. Electron diffraction from micro- and nanoparticles of hydroxyapatite. Journal of Microscopy, 1999, vol. 196, pt. 1, October, pp. 46 – 58.
 24. Eanes E.D., Termine J.D., Nysten 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.
 25. 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.
 26. 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. Univ. Med., 2011, vol. 30, no.1, pp. 29 – 35.

*Статья поступила в редакцию — 19.01.2021 г.
после доработки — 12.02.2021 г.
принята к публикации — 13.02.2021 г.*

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.

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.

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.

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 Владимир Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, директор института, специалист в области керамических композиционных материалов.

Тетерина Анастасия Юрьевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области керамических композиционных материалов.

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 в области 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.

Influence of titanic substrate temperature on phase structure of a plasma hydroxyapatite coating

T. R. Chueva, N. V. Gamurar, V. I. Kalita, D. I. Komlev, A. A. Radyuk, V. S. Komlev, A. Yu. Teterina, V. F. Shamray, A. B. Mikhailova

Plasma coatings of hydroxyapatite (HA) were formed on Ti substrates in modes to obtain high mechanical properties, structural stability, and phase composition. Preheating the titanium substrate to 550 °C increases the content of the HA phase in the coating to 92 % and its equilibrium, there is no local thermal effect of heat release at 723 °C, as in the case of a coating sprayed onto an unheated substrate in DSC studies, there is no halo in the X-ray diffraction pattern in the region of the main reflections GA. Hydrothermal treatment (HTT) of the HA coating at 650 °C increases the HA content to 98%, regardless of the temperature of the preheating of the Ti substrate. Regardless of the state of the coatings, there is a gradual release of heat in DSC studies in the range of 450 – 1000 °C, which increases after hydrothermal treatment. This phenomenon requires additional research. The crystallite size in the sprayed coatings, 42.1 – 43.1 nm, increases after HTT to 64.4 – 68.3 nm and is comparable to the crystallite size in the sprayed powder, 57.4 nm. After HTT of coating, the tricalcium phosphate phase is absent.

Keywords: hydroxyapatite, plasma coatings, hydrothermal treatment, differential scanning calorimetry

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 (Eng), senior researcher, specialist in the field of differential scanning calorimetry. E-mail: kurakova_n@mail.ru.

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

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

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

Komlev Vladimir — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), corresponding member of RAS, Dr Sci (Eng), director of the Institute, specialist in the field of ceramic composite materials.

Teterina Anastasia — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, researcher, specialist in the field of ceramic composite materials.

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

Mikhailova 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.