

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА  
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ  
ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПЛАЗМЕННЫХ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

*Канд. техн. наук ОКОВИТЫЙ В. А.<sup>1)</sup>,  
докт. техн. наук, проф., чл.-кор. НАН Беларуси ПАНТЕЛЕЕНКО Ф. И.<sup>1)</sup>,  
инж. ПАНТЕЛЕЕНКО А. Ф.<sup>1)</sup>, магистрант ОКОВИТЫЙ В. В.<sup>1)</sup>,  
докт. хим. наук, проф. КУЛАК А. И.<sup>2)</sup>, УЛАСЕВИЧ С. А.<sup>2)</sup>*

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет,  
<sup>2)</sup>ГНУ «Институт общей неорганической химии» НАН Беларуси

В последние годы в мировой практике широко применяются имплантаты с биокерамическими покрытиями, в том числе плазменно-напыленными, рассчитанные на длительное пребывание в живом организме. Недостатком большинства биокерамических материалов являются их относительно невысокие механические прочностные характеристики (прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках и др.). Например, прочность на изгиб большинства биокерамических материалов составляет 40–50 МПа, что недостаточно для использования в качестве имплантатов и протезов, способных функционировать в высоконапряженных условиях.

Для придания прочности имплантируемым материалам используют такие соединения, как оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), диоксид титана ( $TiO_2$ ), диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) и другие, которые, с одной стороны, являются биологически инертными, а с другой – придают имплантатам прочность [1–5].

Проектирование плазменных биокерамических покрытий с заданными свойствами обуславливает необходимость поиска критериев подбора компонентов по физико-химическим, тепловым, механическим, технологическим и другим свойствам. Положительный результат, достигаемый в разработанных авторами способах получения и напыления покрытия, состоящего из гидроксипатита (ГА) и оксидной керамики на основе диоксида циркония, обуслов-

лен высокой термодинамической устойчивостью, химической стойкостью  $ZrO_2$  и главное возможностью обеспечения высоких механических свойств (вязкость разрушения, прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках) упрочненной керамики.

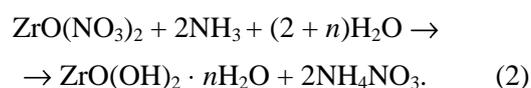
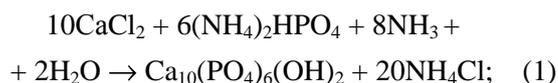
Трансформационное упрочнение оксидной керамики на основе диоксида циркония происходит вследствие торможения движения трещин по механизму микрорастрескивания. При этом в многофазной керамике реализуются также общие механизмы упрочнения, связанные с ветвлением и изменением направления движения трещин, а также микропластической деформацией. Механизм упрочнения микрорастрескиванием проявляется в керамических материалах, представляющих собой матрицу из кубического  $ZrO_2$  с вкраплениями дисперсных частиц  $ZrO_2$ , подверженных обратимому фазовому переходу  $(ZrO_2)_{тетрагональный} \rightarrow (ZrO_2)_{моноклиный}$ .

В результате такого превращения при охлаждении ниже температуры фазового перехода  $(ZrO_2)_{тетрагональный} \rightarrow (ZrO_2)_{моноклиный}$  объем дисперсных частиц  $ZrO_2$  увеличивается на 3–5 %. В матрице вблизи превращенных частиц возникают напряжения растяжения, которые могут вызвать ее ограниченное микрорастрескивание. Образовавшиеся в матрице при взаимодействии с растущей магистральной трещиной микротрещины, благодаря своей способности расширяться в поле напряжений растущей трещины

либо разветвлять ее, абсорбируют (диссипируют) энергию трещины. Таким образом, взаимодействие между дисперсными превращенными частицами и полем напряжений у вершины трещины приводит к развитию микрорастрескивания, ветвлению и изменению ориентации трещины, что предотвращает катастрофическое разрушение материала. Оптимальные условия реализуются тогда, когда частицы достаточно велики, чтобы при охлаждении превратиться из тетрагональной в моноклинную форму, но еще малы, чтобы вызвать развитие ограниченного микрорастрескивания. Именно поэтому биокерамика на основе ГА и диоксида циркония потенциально может иметь значительно более высокую вязкость разрушения по сравнению с биокерамикой на основе ГА и диоксида титана. Однако, несмотря на понимание в целом механизма упрочнения керамического материала за счет введения диоксид-циркониевой фазы, на основании существующего уровня техники не представляется возможным сделать выводы о том, каким образом можно изготовить ZrO<sub>2</sub>-гидроксиапатитовый композит, обладающий необходимыми функциональными характеристиками, какие режимы его нанесения, какие соотношения компонентов и другие факторы позволят получить биокерамическое покрытие с требуемыми характеристиками.

Авторами предлагается новый способ получения биосовместимого композиционного материала на основе ГА и оксидной керамики, пригодного для плазменного напыления на поверхность титановых имплантатов. Этот способ базируется на результатах проведенного экспериментального исследования, свидетельствующего, что наилучшими характеристиками, обеспечивающими высокие прочностные и другие функциональные свойства керамического покрытия, обладают композиции на основе смешения индивидуального геля ГА и индивидуального золя гидратированного диоксида циркония. Данные композиции принципиально отличаются от гидроксиапатит-диоксид-циркониевых композиций, полученных путем совместного механического смешивания порошков гидроксиапатита и диоксида циркония, а также полученных путем синтеза ГА и ZrO<sub>2</sub> методом соосаждения данных соединений из водных растворов их солей в сильно щелочной среде.

**Использование композиции на основе смешения геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония.** Образование геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (который также можно рассматривать как оксогидроксид циркония ZrO(OH)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O либо гидроксид циркония Zr(OH)<sub>4</sub>) происходит в соответствии с брутто-уравнениями реакций:



В качестве исходных реагентов используют водные растворы хлорида кальция (нитрата, ацетата или любой иной растворимой соли кальция), гидрофосфата аммония (моно-, ди-, три- либо полифосфата аммония, либо иного щелочного или щелочноземельного фосфата), оксинитрата циркония (либо иной другой растворимой в воде соли циркония), концентрированный водный раствор аммиака. Для приготовления растворов берут дистиллированную воду. При получении геля ГА в связи с тем, что кристаллический гексагидрат хлорида кальция (CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, квалификация «осч» или «фарм») обладает высокой гигроскопичностью, для проведения синтеза используют его раствор, концентрация которого предварительно определяется путем титрования его трилоном Б. Оттитрованным раствором хлорида кальция его концентрацию доводят до 0,328 моль/л. В качестве источника фосфатных групп используют раствор гидрофосфата аммония концентрацией 0,553 моль/л, приготовленный из препарата квалификации «чда». Используют эквимолярную загрузку реагентов, обеспечивающую достижение соотношения ионов кальция и фосфат-ионов в растворе, равного стехиометрическому  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{PO}_4^{3-}) = 1,67$ . Выполнение данного требования необходимо для получения чистого ГА, не содержащего примесей ортофосфата кальция и оксида кальция. Для установления и поддержания уровня pH, равного 10,5, необходимого для формирования стехиометрического ГА, используют концент-

рированный раствор аммиака квалификации «осч». Полученный гель гидроксипатита несколько раз отмывается дистиллированной водой до достижения рН не выше 7,5. Конкретный метод синтеза ГА может быть заменен на любой другой известный процесс синтеза гидроксипатита из водных либо неводных сред, позволяющий получить это соединение в форме водного геля.

Золь гидратированного диоксида циркония (оксогидроксида циркония, гидроксида циркония) получают трансформацией его из соответствующего геля (то есть золь-гель-методом). Для получения золя гидратированного диоксида циркония охлажденный до 0 °С водный раствор  $ZrO(NO_3)_2$  – оксонитрат циркония либо цирконил азотнокислый, в концентрации 1 моль/л – для предотвращения гидролиза подкисляют 0,65 М раствором соляной кислоты, затем при интенсивном перемешивании механической мешалкой по каплям добавляют в охлажденный до 0 °С 12%-й (мас.) водный раствор аммиака. Процесс осаждения заканчивают по достижении величины рН, равной 3,5. Образующийся гель гидратированного диоксида циркония тщательно отмывают водой от примесей и отделяют центрифугированием при скорости вращения около 5000 об/мин. Затем отделенный концентрированный гель превращают в золь; для этого гель разбавляют дистиллированной водой с добавлением ледяной уксусной кислоты в качестве стабилизатора в соотношении «гидратированный диоксид циркония : уксусная кислота» = 2 : 1 (по массе) и далее подвергают действию ультразвука при частоте 22 кГц 5 мин (генератор УЗДН-2Т). Получается оптически прозрачный с легкой опалесценцией золь гидратированного диоксида циркония, стабильный в течение не менее 10–20 сут. при выдерживании при комнатной температуре. Конкретный метод синтеза гидратированного диоксида циркония (гидроксида циркония) может быть заменен на любой другой известный процесс синтеза гидратированного диоксида циркония (оксогидроксида циркония, гидроксида циркония) из водных либо неводных сред, позволяющий получить это соединение в форме водного золя.

Для получения композиционного порошка смешивают заданные объемы водного геля гидроксипатита и золя гидратированного диоксида циркония при непрерывном перемешивании с последующим выделением осадка путем фильтрации либо центрифугирования. Выделенный осадок подвергают вначале высушиванию при умеренных температурах (от комнатной до 120 °С), затем термообработке на воздухе при температуре из интервала 400–1400 °С для компактирования порошка, удаления избыточной воды, перехода аморфного гидроксипатита в кристаллический и перехода гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (гидроксида циркония  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ ) в безводную фазу диоксида циркония ( $ZrO_2$ ).

В табл. 1 приведены данные рентгенографического анализа полученных по изобретению (путем смешивания геля гидроксипатита и золя гидратированного диоксида циркония) композиционных порошков «гидроксипатит – диоксид циркония», термообработанных при 800 °С (5 ч) и 1300 °С (3 ч). Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что при термообработке композиционного порошка, полученного смешением геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония при 800 °С в течение 5 ч, в состав порошка входит гидроксипатит (идентифицирован путем сравнения с данными ASTM [5]) и диоксид циркония тетрагональной модификации [6, 7], причем химического взаимодействия между фазами не происходит – фазы новых химических соединений не появляются. Стопроцентный пик диоксида циркония уширен, на основании чего рассчитан средний размер кристаллитов порядка 20–70 нм, соответствующий наноструктурному состоянию данной фазы.

Из таблицы следует, что при повышении температуры прокаливания композиционного порошка до 1300 °С фаза диоксида циркония начинает раскристаллизовываться в две тетрагональные фазы, одна из которых является менее высокотемпературной модификацией (1020 °С) [6], а другая – более высокотемпературной (1250 °С) [7]. Также при прокаливании

данного порошка при 1300 °С появляется фаза трикальцийфосфата (ТКФ) [8].

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий композита ГА/ZrO<sub>2</sub>, полученного смешением индивидуальных золь и термообработанного при 800 °С в течение 5 ч и при 1300 °С в течение 3 ч (ТКФ – трикальцийфосфат; тетр – тетрагональный; *d*, Å – межплоскостные расстояния; *I/I*<sub>0</sub> – отношение интенсивности рефлекса к его 100%-му значению)

ГА/ZrO <sub>2</sub> , 800 °С, 5 ч			ГА/ZrO <sub>2</sub> , 1300 °С, 3 ч		
<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	Идентификация	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	Идентификация
8,1893	26	ГА [9]	7,2461	23	ТКФ [12]
5,2652	18	ГА [9]	6,2648	18	ТКФ [12]
4,6795	14	ГА [9]	5,8044	14	ТКФ [12]
4,0962	12	ГА [9]	5,1610	20	ТКФ [12]
3,8999	14	ГА [9]	4,4644	5	ТКФ [12]
3,4420	35	ГА [9]	4,2613	8	ТКФ [12]
3,2141	12	ГА [9]	3,9976	49	ГА [9], ТКФ [12]
3,0936	21	ГА [9]	3,8635	65	ГА [9], ТКФ [12]
2,9595	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	3,6745	47	ТКФ [12]
2,8183	100	ГА [9]	3,4294	35	ГА [9]
2,7954	56	ГА [9]	3,3115	12	ТКФ [12]
2,7269	61	ГА [9]	3,2106	8	ГА [9]
2,6406	32	ГА [9]	2,9953	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [11]
2,5518	11	ГА [9]	2,9570	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [10]
2,5310	33	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	2,8960	100	ТКФ [12]
2,2991	9	ГА [9]	2,8202	100	ГА [9]
2,2688	23	ГА [9]	2,7821	44	ГА [9]
2,1548	9	ГА [9]	2,7249	23	ГА [9]
2,0643	5	ГА [9]	2,6158	62	ГА [9], ТКФ [12]
1,9432	28	ГА [9]	2,5814	57	ТКФ [12], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]
1,8958	14	ГА [9]	2,5371	10	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]
1,8412	79	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	2,3659	11	ГА [9]
1,8084	88	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	2,1778	14	ГА [9]
1,7856	18	ГА [9]	2,1542	36	ГА [9]
1,7592	14	ГА [9]	2,1317	27	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
1,7251	14	ГА [9]	2,0799	13	ГА [9]
1,6466	7	ГА [9]	2,0342	23	ГА [9]
1,5537	33	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	1,9980	45	ГА [9]
			2,3659	11	ГА [9]
			1,9336	65	ГА [9]
			1,8993	39	ГА [9]
			1,8339	37	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]
			1,8158	78	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
			1,7853	38	ГА [9]
			1,7586	32	ГА [9]
			1,7054	26	ГА [9]
			1,6395	27	ГА [9]
			1,6181	33	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]
			1,5499	41	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
			1,4957	10	ZrO <sub>2</sub> тетр [10]

			1,4710	15	ГА [9]
--	--	--	--------	----	--------

**Использование композиции на основе совместного осаждения гидроксиапатита и гидратированного диоксида циркония.** Композиционный порошок путем совместного осаждения (соосаждения) ГА и гидратированного диоксида циркония получают одновременным введением в щелочную среду (водный раствор аммиака с концентрацией, поддерживаемой на уровне pH от 8,0 до 10,0) соли кальция (хлорид, либо нитрат, либо ацетат кальция и аналоги), соли циркония (циркони́л-нитрат и другие водорастворимые соли), источника фосфат-ионов (дигидрофосфат либо моногидрофосфат аммония) в соотношении, определяемом из стехиометрических уравнений (1) и (2). Полученный соосаждением кальция, циркония и фосфат-ионов осадок подвергают вначале высушиванию при умеренных температурах (от комнатной до 120 °С), затем термообработке на воздухе при температуре из интервала 400–1400 °С для компактирования порошка, удаления избыточной воды, перехода аморфного ГА в кристаллический и перехода гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (гидроксида циркония  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ ) в безводную фазу диоксида циркония ( $ZrO_2$ ).

Данные рентгенографического анализа полученных путем соосаждения композиционных порошков «гидроксиапатит – диоксид циркония», термообработанных при 800 °С (5 ч) и 1300 °С (3 ч), приведены в табл. 2. Из таблицы следует, что при термообработке композиционного порошка, полученного соосаждением ГА и гидратированного диоксида циркония, происходит появление фазы диоксида циркония не только тетрагональной сингонии, но и до 36 % диоксида циркония кубической фазы, которая является нежелательной примесью, значительно ослабляющей прочность получаемой керамики. Кроме того, при получении композиционного порошка методом соосаждения при pH = 8,00–8,66 в растворе обнаруживается значительная часть ионов  $Ca^{2+}$ , не вошедших в состав осадка, а ионы  $PO_4^{3-}$  и  $Zr^{4+}$  отсутствуют. Отношение Ca/P в твердых фазах составляет 1,5, что приводит к образова-

нию лишь фазы  $Ca_3(PO_4)_2$ , а не ГА, при термической обработке.

При увеличении pH до 8,86 и 9,00 отношение Ca/P в твердых фазах составляет 1,56–1,61. Это соответствует образованию фаз переменного состава, включающих гидроксид циркония и смесь двух фосфатов: ТКФ и ГА с увеличивающейся долей последнего по мере возрастания pH. При pH 9,10–9,35 осаждаются гидроксид циркония и ГА. Установлено, что составы твердых фаз характеризуются брутто-формулой  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot qZr(OH)_4 \cdot xH_2O$ , где  $q = 0,5–1,5$ ;  $x = 9; 12$ . С pH > 9,42 часть  $Zr(OH)_4$ , ввиду амфотерности, переходит в маточный раствор. Таким образом, в процессе соосаждения часть исходных реагентов теряется бесполезно, не формируя конечный продукт – композиционный порошок, а оставаясь в маточном растворе в виде ионов либо образуя примеси. Это является весьма негативным фактором еще и потому, что оказывается трудно контролировать соотношение компонентов в конечном продукте путем введения в реакционную смесь заданных количеств исходных соединений.

Обеднение по одному из компонентов, а именно – по гидроксиапатиту – композиционного порошка установлено экспериментально путем определения содержания ГА в композиционном порошке с помощью выщелачивания ГА из порошка 12%-м раствором соляной кислоты. Оказалось, что в композиционном порошке ГА– $ZrO_2$ , полученном смешением индивидуальных геля ГА и золя гидратированного  $ZrO_2$ , на 7 % больше диоксида циркония, чем в порошке, полученном соосаждением ГА и гидратированного  $ZrO_2$ .

Таким образом, из приведенных выше примеров следует, что предпочтительным является способ получения композиционного порошка с использованием метода смешения индивидуальных геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония.

**Нанесение биокерамического покрытия.** Нанесение покрытия осуществляли на поверхность титановой пластины размерами  $40 \times 12 \pm 0,1$  мм. При этом вначале напыляли

подслоя с применением порошка титана (аналог – порошок Vactex 22-00 фирмы Plasma-

Technik AG). В табл. 3 приведены режимы напыления подслоя.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий композита ГА/ZrO<sub>2</sub>, полученного смешением индивидуальных золь и термообработанного при 800 °С в течение 5 ч и при 1300 °С в течение 3 ч (куб – кубический; остальные обозначения – в табл. 1)

ГА/ZrO <sub>2</sub> , 800 °С, 5 ч			ГА/ZrO <sub>2</sub> , 1300 °С, 3 ч		
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	Идентификация	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	Идентификация
8,45	25	ГА [9]	7,3081	42	ТКФ [12]
4,8516	10	ГА [9]	6,2757	23	ТКФ [12]
4,1335	13	ГА [9]	5,8239	18	ТКФ [12]
3,9376	13	ГА [9]	5,1659	21	ТКФ [12]
3,4776	40	ГА [9]	4,5483	10	ТКФ [12]
3,2092	13	ГА [9]	4,1678	10	ТКФ [12]
3,1197	20	ГА [9]	4,0008	70	ГА [9], ТКФ [12]
2,9916	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [11]	3,8718	54	ГА [9], ТКФ [12]
2,8396	100	ГА [9]	3,7875	19	ТКФ [12]
2,8044	58	ГА [9]	3,6820	46	ГА [9], ТКФ [12]
2,7468	63	ГА [9]	3,3359	13	ТКФ [12]
2,6593	28	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]	3,0034	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [11]
2,5921	10	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]	2,9642	100	ZrO <sub>2</sub> тетр [10]
2,5496	44	ГА [9]	2,9364	100	ZrO <sub>2</sub> куб [13]
2,3143	5	ГА [9]	2,9051	100	ТКФ [12]
2,2805	25	ГА [9]	2,8289	100	ГА [9]
2,1656	5	ГА [9]	2,7904	38	ГА [9]
2,0705	5	ГА [9]	2,7805	33	ГА [9]
2,0166	8	ГА [9]	2,7120	18	ГА [9], ТКФ [12]
1,9532	25	ГА [9]	2,6158	64	ГА [9], ТКФ [12], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
1,9	13	ГА [9]	2,5890	39	ГА [9], ТКФ [12], ZrO <sub>2</sub> тетр [11], ZrO <sub>2</sub> куб [13]
1,8471	38	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	2,2494	8	ГА [9]
1,8137	25	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]	2,1591	30	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
1,7888	13	ГА [9]	2,0832	13	ГА [9]
1,7616	13	ГА [9]	2,0364	21	ГА [9]
1,7278	15	ГА [9]	2,0043	62	ГА [9]
1,6511	5	ГА [9]	1,9909	36	ГА [9]
1,5775	22	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]	1,9375	63	ГА [9]
1,5485	44	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]	1,9031	38	ГА [9]
			1,8339	32	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
			1,8141	46	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11], ZrO <sub>2</sub> куб [13]
			1,7859	38	ГА [9]
			1,7618	38	ГА [9]
			1,7054	30	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10]
			1,6681	27	ГА [9]
			1,6543	41	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [11]
			1,6194	43	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
			1,5788	19	ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11]
			1,5487	29	ГА [5], ZrO <sub>2</sub> тетр [10, 11], ZrO <sub>2</sub> куб [13]

			1,5010	17	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> тетра [11]
			1,4710	15	ГА [9], ZrO <sub>2</sub> куб [13]

Таблица 3

**Режимы напыления подслоя**

Режим напыления	Значение режима
Ток дуги плазмотрона, А	360
Напряжение дуги, В	62
Дистанция напыления, мм	100
Расход плазмообразующего газа аргона, SLPM	35
Расход плазмообразующего газа водорода, SLPM	10
Расход транспортирующего газа аргона, SLPM	9
Расход порошка – титана, RPM	20

Режимы напыления промежуточного слоя из биокерамики с применением разработанного композиционного порошка ZrO<sub>2</sub>-ГА и порошка TiO<sub>2</sub>-ГА (рис. 1а и 1б), полученного по способу [3], приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Режимы напыления промежуточного слоя**

Режим напыления	Значение режима	
	TiO <sub>2</sub> -ГА	ZrO <sub>2</sub> -ГА
Ток дуги плазмотрона, А	450	550
Напряжение дуги, В	62	75
Дистанция напыления, мм	90	110
Расход плазмообразующего газа аргона, SLPM	40	45
Расход плазмообразующего газа водорода, SLPM	9	9
Расход порошка TiO <sub>2</sub> -ГА, RPM	30	30

Толщины подслоя и покрытия на нем соответственно составляли 0,05 и 0,30 мм.

Режимы напыления наружного покрытия из чистого ГА приведены в табл. 5.

Напыленные покрытия термообработывали при 873–1073 К в течение 1–2 ч в термопечи СНОЛ-1. После окончания операции термообработки нагревательные элементы печи отключали и в рабочее пространство печи подавался аргон марки А. При достижении 373 К подачу газа прекращали, и охлаждение порошка дальше до комнатной температуры происходило вместе с печью. Структуру покрытий изучали на хрупком изломе образцов. Исследование хрупкого излома проводили на сканирующем электронном микроскопе Nanolab-7 фирмы «Оптон» (Герма-

ния) при увеличении x100, x250, x1000. Замеры пористости осуществляли на полуавтоматическом анализаторе изображения МОР-АМОЗ.

Таблица 5

**Режимы напыления внешнего слоя из гидроксиапатита**

Режим напыления	Значение режима
Ток дуги плазмотрона, А	450
Напряжение дуги, В	70
Дистанция напыления, мм	150
Расход плазмообразующего газа аргона, SLPM	30
Расход плазмообразующего газа водорода, SLPM	4
Расход порошка гидроксиапатита, RPM	50

Механическое испытание проводили на установке Instron 1195 (фирма Instron Ltd, Англия). В табл. 6 представлены результаты измерения прочности сцепления напыленных покрытий из биокерамики с применением разработанного композиционного порошка ZrO<sub>2</sub>-ГА и порошка TiO<sub>2</sub>-ГА, полученного по способу прототипа.

Таблица 6

**Прочностные характеристики биокерамических покрытий, полученных с использованием промежуточного слоя из порошков ZrO<sub>2</sub>-ГА и TiO<sub>2</sub>-ГА**

Вид покрытия	Содержание (мас.)*	Адгезионная прочность, МПа	Когезионная прочность, МПа
ZrO <sub>2</sub> -ГА	50 : 50	52	54
	10 : 90	60	76
	90 : 10	50	58
TiO <sub>2</sub> -ГА	10 : 90	46	63

\* Наружный слой получали напылением порошка ГА в соответствии с режимом, приведенным в табл. 5.

Как видно из табл. 6, прочностные характеристики покрытия, полученного с применением разработанного композиционного порошка ZrO<sub>2</sub>-ГА, имеющего состав 10 : 90, в 1,3 раза выше, чем покрытия того же состава (10 : 90), полученного из TiO<sub>2</sub>-ГА (рис. 1). При уменьшении количества ГА в смеси ниже 10 мас. %

наряду с потерей биосовместимости покрытия снижается как адгезионная, так и когезионная прочность; при повышении содержания ГА выше 90 % также происходит уменьшение прочности покрытия до уровня, близкого к достигаемому в источнике [3].

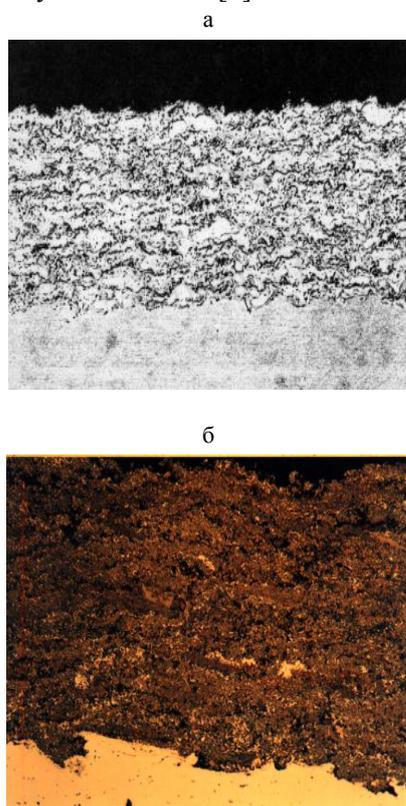


Рис. 1. Микроструктура покрытий на образцах титана: а – из  $TiO_2$ -ГА; б – из  $ZrO_2$ -ГА

### ВЫВОДЫ

Напылением промежуточного покрытия  $ZrO_2$ -ГА на титан из композиционного порошка на основе оксидной керамики из диоксида и частиц гидроксиапатита, полученного совместным осаждением гидроксиапатита и оксидной керамики, изготовлены образцы, структура и свойства которых в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к имплантатам, устанавливаемым в костную ткань. Развитая пористость покрытия и заполнение пор костной тканью способствуют надежной фиксации имплантата. Материал покрытия характеризуется биологической сов-

местимостью с костной тканью (за счет содержания ГА) и инертностью по отношению к агрессивным жидкостным средам человеческого организма (за счет содержания оксидной керамики). Возможность неравномерного распределения ГА и керамики в нанесенном слое ограничивается использованием при напылении специально разработанного композиционного порошка на основе материала из оксидной керамики на основе диоксида циркония и частиц гидроксиапатита.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лясников, В. Н. Перспективы использования плазменного напыления в имплантологии / В. Н. Лясников // Газотермическое напыление в промышленности и за рубежом: сб. докл. междунар. семинара. – Л., 1991. – С. 65–67.
2. Khor, K. A. Effect of powder stock on thermal sprayed hydroxyapatite coatings / K. A Khor // Proc. 7<sup>th</sup> Nat. Thermal. Spray Conf., 20–24 June 2004, Boston, Massachusetts. – P. 147–152.
3. Khor, K.A. Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite powders and coatings / K. A Khor // Proc. 2003 Nat. Thermal Spray Conf., Anaheim, CA, 7–11 June 2003. – P. 347–352.
4. Композиционный порошок на основе матрицы из нанокристаллической оксидной керамики с инкорпорированными частицами гидроксиапатита / В. А. Оковитый [и др.] // Порошковая металлургия. – 2009. – Вып. 32. – С. 88–93.
5. Исследование параметров напыления биокерамических плазменных покрытий на нанокристаллических подложках / В. А. Оковитый [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 10. – С. 27–31.
6. Пат. РБ № 2756, МПК 4 C01B25/32 // Афіц. бюл. – 1996. – № 3 (10). – С. 813.
7. Способ плазменного напыления покрытий: пат. РБ № 14593 / В. А. Оковитый, А. И. Шевцов, А. Ф. Ильющенко, А. И. Кулак, Ф. И. Пантелеенко, В. В. Оковитый. – № а 20081601; заявл. 12.12.2008.
8. Шевченко, В. Я. Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринев. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
9. Таблицы ASTM для гидроксиапатита [9–432].
10. Таблицы ASTM для диоксида циркония тетрагональной сингонии [17–923].
11. Таблицы ASTM для диоксида циркония тетрагональной сингонии [42–1164].
12. Таблицы ASTM для трикальцийфосфата [9–348].
13. Таблицы ASTM для диоксида циркония кубической сингонии [27–997].

Поступила 24.07.2012