

06

## **Влияние импрегнации наноструктурированным бемитом на структуру и свойства плазмонапыленных керамических покрытий**

© И.П. Мельникова, А.В. Лясникова, С.В. Веселухина,  
В.С. Гринёв<sup>1</sup>, Е.Л. Сурменко

Саратовский государственный технический университет  
им. Гагарина Ю.А.

E-mail: kafbma2011@yandex.ru

<sup>1</sup> Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,  
Саратов

Поступило в Редакцию 21 марта 2014 г.

Показана возможность использования капиллярных явлений для наноструктурирования керамических покрытий методом импрегнирования суспензиями на основе наноструктурного материала. В качестве наноструктурного материала использовали бемит с размером частиц 30–50 nm. Предложено 2 способа. При импрегнировании сформированных покрытий используется система взаимосвязанных пор между частицами. Поры частиц при этом закрыты. При импрегнировании частиц гидроксиапатита перед напылением происходит более полное и равномерное распределение бемита в плазмонапыленном покрытии. Наноструктурирование покрытия, в отличие от первого способа, происходит как внутри частиц гидроксиапатита, так и на их поверхности. Адгезия увеличивается от 8.4 до 17.1 МПа после наноструктурирования.

Основным недостатком керамических покрытий из гидроксиапатита (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  является низкая механическая прочность. Повышение функциональных характеристик плазмонапыленных керамических покрытий методом их наноструктурирования позволит улучшить качество изделий машино- и приборостроения, радиоэлектроники. Кроме того, при наличии антимикробного эффекта возможно применение этих покрытий в медицине.

Бемит, гидроксид алюминия  $AlO(OH)$ , при введении в керамические порошки корунда и глинозема в количестве от 5 до 30 mass% способствует повышению трещиностойкости материала и прочности при изгибе [1,2]. Он широко применяется в триботехнике, при создании антисептических зубных паст и фильтров для адсорбции вредных веществ из стоков сельскохозяйственных производств, покрытий для лечения ран, пролежней и ожогов [3]. Задача работы состояла в исследовании возможности применения наноструктурированного бемита для повышения комплекса физико-технических характеристик электроплазменных керамических покрытий. Ранее введение наноструктурированного бемита в электроплазменные покрытия не производилось.

Плазмонапыленные керамические покрытия для медицинских имплантатов должны обладать открытой пористостью (при общей пористости 35–50%) с обязательным наличием пор размером 100–200  $\mu m$ . Когда размер пор керамики превышает 100  $\mu m$ , костная ткань будет расти через взаимосвязанные поровые каналы [4,5]. Известно, что размер пор пористой структуры, в соответствии с формулой Козени, связан с размерами частиц, из которых он состоит, и пористостью каркаса [4]. Для получения необходимой пористой структуры в настоящее время используется порошок ГА с размером частиц 40–100  $\mu m$  [4]. Мы предположили, что крупные частицы ГА, полученные химическим синтезом, содержат поры. Использование капиллярных явлений взаимосвязанных пор между частицами покрытий и пор внутри частиц ГА позволяет производить их наноструктурирование путем импрегнирования суспензиями на основе наноструктурных материалов. Нами разработано 2 способа введения нанокристаллического порошка гидроксида алюминия в плазмонапыленные покрытия. В одном из них частицы  $AlO(OH)$  вводятся методом импрегнирования непосредственно в плазмонапыленное покрытие, в другом — в частицы ГА перед напылением.

Подложки для покрытия изготавливали из титана марки ВТ1-0. В качестве подслоя использовали порошок титана марки ПТС с размером частиц  $\sim 100 \mu m$ . Внешние слои покрытий формировали из синтезированного химическим способом порошка ГА с размером частиц 40–100  $\mu m$ . Фракционирование выполняли с применением сит.

При хранении нанопорошки слипаются в агломераты. Порошки бемита диспергировали при изготовлении суспензий с применением поверхностно-активного вещества (ПАВ) полиэтиленгликоля ПЭГ-400 и обработкой ультразвуком при частоте 18 kHz в течение 10 min [2].

Составы суспензий для импрегнирования: I — бемит ( $\sim 30\text{--}50\text{ nm}$ ) и дистиллированная вода, II — бемит и 5%-й раствор ПАВ ПЭГ-400 в дистиллированной воде. Количество составляющих суспензии определялось из расчета на 10 ml раствора 1 g порошка бемита.

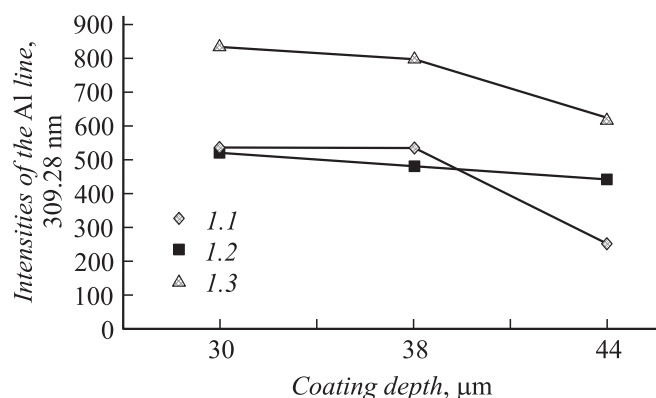
Сформированные керамические покрытия пропитывали суспензиями I (образец 1.1) и II (образцы 1.2 и 1.3). Образец 1.3 подвергали обработке в ультразвуковой ванне ПСБ-ГАЛС при частоте 18 kHz в течение 2 min. Все покрытия выдерживали в суспензиях в течение 60 min, после чего сушили на воздухе.

Для импрегнирования частиц порошка ГА их механически перемешивали с суспензиями I (образец 2.1) и II (образцы 2.2 и 2.3). Образец 2.3 подвергали обработке в ультразвуковой ванне ПСБ-ГАЛС при частоте 18 kHz в течение 2 min. Количество порошка ГА в 4 раза превышало вес используемого бемита. Полученные суспензии сушили на воздухе в течение суток, после чего в муфельной печи при температуре 200°C в течение 1 h использовали полученные порошки для плазменного напыления.

Поверхность образцов перед напылением покрытий подвергали абразивно-струйной обработке. Использовали аппарат „Чайка-20“, после чего поверхность очищали в ультразвуковой ванне ПСБ-ГАЛС. Плазменное напыление покрытий осуществляли на автоматизированной установке УПН-28 (НПО „РЕМПЛАЗМА“, Москва).

Свойства порошков изучали с использованием оптической микроскопии (МИМ-8) и инфракрасной спектроскопии (ИК-фурье-спектрометр Nicolet 6700 фирмы Thermo Scientific (США) в режиме многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на кристалле ZnSe, 45°). Данные по ИК-спектроскопии были получены на базе Центра коллективного пользования „Симбиоз“ ИБФРМ РАН. Распределение бемита по толщине покрытий исследовалось с помощью лазерного спектроаналитического комплекса, который включает в себя твердотельный лазер Nd:YAG с длиной волны 1.06  $\mu\text{m}$ , работающий в режиме импульса длительностью 9 ns, частотой следования импульсов 25 Hz. Система регистрации включает дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставку МИРС [6].

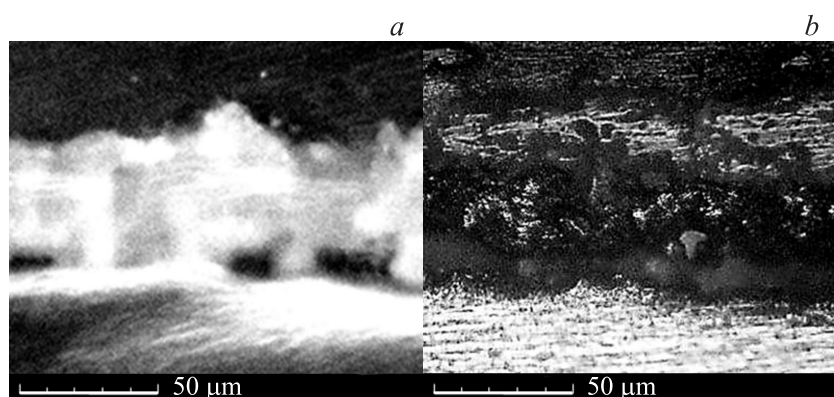
Применение ПАВ ПЭГ-400, а тем более совместное применение ПЭГ-400 и ультразвуковой обработки, приводит к более качественной пропитке сформированного покрытия на глубине  $\sim 45\text{ }\mu\text{m}$  у подложки (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности линий Al от глубины покрытия после импрегнирования суспензиями на основе наноструктурного бемита: 1.1 — бемита и дистиллированной воды; 1.2 — бемита и 5%-го раствора ПЭГ-400 в дистиллированной воде; 1.3 — бемита и 5%-го раствора ПЭГ-400 в дистиллированной воде с использованием УЗ.

Производили металлографический анализ импрегнированных электроплазменных покрытий. Наличие пор в частицах ГА, а следовательно, и бемита в них не обнаружено (рис. 2, *a*). Это может быть связано с заполнением пор сошлифованным материалом при изготовлении шлифов. Возможной причиной отсутствия бемита внутри пор частиц ГА и расположение его только между частицами является поверхностное перекрытие пор в них подплавленным материалом в плазменной струе.

Предполагалось, что при импрегнировании частиц ГА бемитом перед плазменным напылением произойдет заполнение пор, имеющихся внутри частиц. После пропитки частиц порошка ГА гидроксидом алюминия их анализировали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Полоса поглощения внеплоскостных колебаний  $\gamma(\text{OH})$  бемита при  $733\text{ cm}^{-1}$  в образцах 2.1–2.3 претерпевает синий сдвиг на  $\sim 7\text{--}9\text{ cm}^{-1}$ , приближаясь к значению  $746\text{ cm}^{-1}$  поликристаллического бемита, но приобретает большую полуширину по сравнению с бемитом. Это, вероятно, связано с исчезновением агломератов нанопорошка бемита в процессе диспергирования. В работе [7] было показано, что в ИК-спектрах магнетита с различными размерами частиц полоса

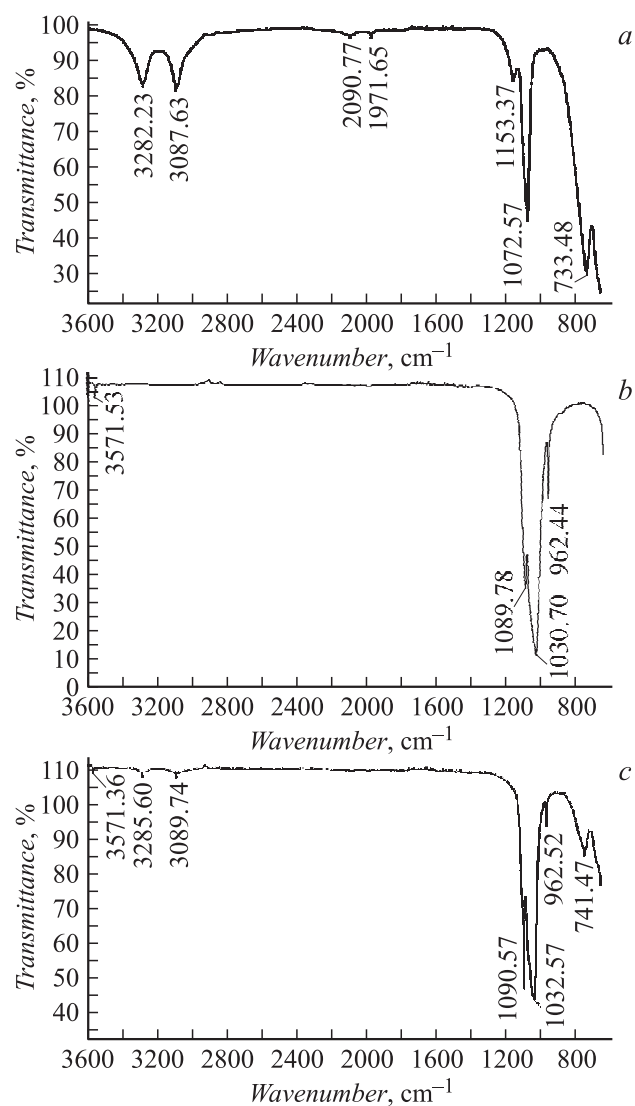


**Рис. 2.** Структура покрытий (не травлено), импрегнированных суспензиями на основе бемита и 5%-го раствора ПЭГ-400 с использованием УЗ: *a* — образец 1.3; *b* — покрытие, полученное из порошка 2.3.

поглощения при  $600\text{ см}^{-1}$  претерпевает уширение в случае уменьшения размера частиц.

Интенсивность полос поглощения бемита также резко уменьшается (рис. 3, *a, c*). В порошках образцов 2.1–2.3 в ИК-спектрах обнаружены все полосы бемита. Интенсивность плеч полос бемита в этих образцах снижается, что указывает на его незначительное содержание и более равномерное распределение в образце 2.3. Сравнивали ИК-спектры 2 образцов 2.1 и 2.3. В образце 2.3 обнаружена слабоинтенсивная полоса поглощения гидроксильной группы ГА с  $\nu = 3571\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, *b, c*), которая отсутствует в образце 2.1. Учитывая результаты рентгеноструктурного анализа, приведенного в работе [8,9], это свидетельствует о более равномерном распределении бемита по аморфным и кристаллическим частицам ГА. В образце 2.1 частицы бемита предположительно располагаются в основном на аморфных частицах ГА.

Плазмонапыленные покрытия формировались из образцов 2.1–2.3. Результаты лазерного микроспектрального анализа подтвердили наличие бемита в покрытиях. Наибольшее количество бемита обнаружено в покрытиях при использовании для напыления суспензии, содержащей ПАВ ПЭГ-400 и обработанной ультразвуком — образец 2.3 (см. таблицу).



**Рис. 3.** ИК-спектры МНПВО: *a* — бемита; *b* — ГА; *c* — ГА, пропитанного бемитом в 5%-м растворе ПЭГ-400 в дистиллированной воде с использованием УЗ — образец 2.3.

Содержание Al в покрытиях ГА, полученных из порошков ГА, пропитанных суспензиями на основе наноструктурного бемита

Пропитываемое вещество	Процесс пропитки с УЗ, 2 min	Глубина, $\mu\text{m}$	Интенсивность линии 309.28 nm алюминия
Суспензия I (бемит и $\text{H}_2\text{O}$ )	—	30	438
		38	527
		44	558
Суспензия II (бемит и 5%-й раствор ПЭГ-400 в $\text{H}_2\text{O}$ )	—	30	716
		38	688
		44	719
		48	669
ПЭГ-400 в $\text{H}_2\text{O}$ )	+	30	783
		38	924
		44	1116
		48	1384

Металлографическим анализом в покрытиях из порошков 2.1–2.3 обнаружены поры, заполненные бемитом (рис. 2, *b*). Таким образом, при импрегнировании частиц ГА перед плазменным напылением бемит более равномерно распределяется по покрытию, что приводит к повышению содержания бемита в покрытии ГА, а следовательно, и к повышению прочностных характеристик покрытия. Адгезия увеличивается от 8.4 до 17.1 МПа при импрегнировании частиц перед напылением (образец 2.3) по сравнению с адгезией плазмонапыленного покрытия ГА без наноструктурирования [8,9].

Таким образом, при импрегнировании сформированных покрытий используется только система взаимосвязанных пор между частицами. Поры частиц при этом закрыты. При импрегнировании частиц ГА перед напылением происходит наноструктурирование покрытия как внутри частиц, так и на их поверхности. Это приводит к более полному, равномерному импрегнированию пористой структуры покрытия бемитом и значительному повышению адгезии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ — докторов наук МД-462.2014.8 и программы „У.М.Н.И.К.“ (договор № 474ГУ1/2013 от 14.11.2013 г.).

## Список литературы

- [1] Галиновский А.Л., Муляр С.Г., Судник Л.В. // Изв. вузов. Машиностроение. 2013. № 11 (644). С. 64–69.
- [2] Alexander D. Pogrebnyak, Vyacheslav M. Beresnev // Nanocoating Nanosystem Nanotechnologies Bentham Sci. Publ. N. Y., 2012. 155 p.
- [3] Пат. RU 2424825 С2 от 10.01.2011 г.
- [4] Лясникова А.В., Мельникова И. П., Гришина И.П. // Вестник СГТУ. 2011. № 1 (53). Вып. 2. С. 21–25.  
([http://lib.sstu.ru/open/vestniki/2011/01\\_53\\_2011\\_01.pdf](http://lib.sstu.ru/open/vestniki/2011/01_53_2011_01.pdf)).
- [5] Yanovska A.A., Stanislavov A.S., Suhodub L.V., Kuznetsov V.N., Illiashenko V.Yu., Danilchenko S.N., Suhodub L.F. // Materials Science and Engineering. С. 2014. V. 36. P. 215–220.
- [6] Соколова Т. Н., Сурменко Е.Л., Попов И.А. // Изв. вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 2. С. 37–41.
- [7] García Casillas P.E., Rodriguez Gonzalez C.A., Martinez Pérez C.A. // Infrared Spectroscopy — Materials Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile (ed.), InTech, Available from:  
<http://dx.doi.org/10.5772/35481>. 2012.
- [8] Мельникова И. П., Лясникова А. В., Лясников В.Н. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 10. С. 76–84.
- [9] Melnikova I.P., Lyasnikova A.V., Lyasnikov V.N. // Russian Physics J. 2014. V. 56. N 10. P. 1190–1197.  
(<http://link.springer.com/article/10.1007/s11182-014-0161-6>).