

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.05.066>

УДК 546.185

**І.В. Затовський, І.О. Ніколенко,
М.С. Слободяник, М.І. Ключ, В.П. Темченко**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: ilarya777@gmail.com

Взаємодія кислих фосфатів кальцію з CaO (CaCO₃) при їх нанесенні на поверхню титану в умовах газодетонаційного осадження

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Проведено газодетонаційне осадження сумішею кислих фосфатів кальцію та CaO (CaCO₃) на поверхню титану. Аналіз складу отриманих покриттів здійснено з використанням методів порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії. Встановлено, що використання даної технології дає змогу отримувати композитні покриття на основі біосумісних фосфатів Ca₃(PO₄)₂, Ca₁₀(PO₄)₆O, Ca₅(PO₄)₃OH. Запропонований підхід виявив нові можливості щодо вдосконалення технологій одержання металічних імплантатів медичного призначення.

Ключові слова: *фосфати кальцію, покриття, газодетонаційне осадження, металічні імплантати.*

Металічні імплантати на основі титану, його сплавів та нержавіючої сталі набули широкого використання в ортопедії, хірургії та стоматології [1]. Однак такі імплантати не утворюють механічно стабільного зв'язування між поверхнею металу і живою тканиною. Це може призводити до пригнічення росту нової кістки навколо імплантату [2], а в ряді випадків викликати алергічні реакції, запальні процеси і відторгнення імплантатів [3]. Вже близько 40 років основним підходом у вирішенні цієї проблеми вважають створення на поверхні імплантату біоінертних чи біотолератних покриттів, насамперед на основі фосфатів кальцію [4–6].

Серед найбільш поширених на сьогодні методів нанесення на поверхню імплантатів біопокриттів слід відзначити методи плазмового осадження, імпульсного лазерного осадження, розпилення, динамічного змішування, золь-гель метод, метод занурювання, електролітичного та електрофоретичного осадження, біоміметичний спосіб, метод гарячого ізо-статичного пресування [6–9]. Проте усі зазначені підходи мають недоліки. Так, наприклад, плазмове та іонне осадження, розпилення чи електрофоретичне нанесення дає змогу одержувати покриття з необхідною адгезією, однак при нанесенні можуть відбуватися небажані процеси — часткове термічне руйнування чи перетворення матеріалу, аморфізація

© І.В. Затовський, І.О. Ніколенко, М.С. Слободяник, М.І. Ключ, В.П. Темченко, 2017

покриття [6, 10]. Інші підходи не завжди забезпечують необхідну щільність та товщину покриття, відсутність тріщин та дефектів, здебільшого є досить дорогими, трудомісткими і не завжди дають можливість одержувати покриття на імплантатах складної форми та ін. Альтернативним описаним вище способам отримання покриттів біомедичного призначення є метод газодетонаційного осадження (ГДО), що передбачає використання енергії детонації вибуху горючих газів для транспортування з великою швидкістю частинок порошків до поверхні [11]. Раніше цей підхід нами було вдало використано для створення біоінертних чи біотолератних покриттів (гідроксилапатит, його леговані похідні або композити з діоксидом цирконію) на поверхні металів [12–14] чи кераміки карбїду кремнію [15]. Слід зазначити, що при нанесенні на поверхню легованих гідроксилапатитів спостерігалися певні зміни фазового складу вихідного порошку з виникненням нових кристалічних фаз на основі фосфатів кальцію [14]. Це вказує на проходження хімічних перетворень у низькотемпературній плазмі газодетонаційної хвилі і відкриває нові можливості щодо формування біопокриттів на основі простих реагентів. Відповідно, це припущення потребує детального розгляду.

У даній роботі наведено результати досліджень хімічної взаємодії у газодетонаційній хвилі гідрофосфатів з карбонатом чи оксидом кальцію і охарактеризовано природу одержаних композитних покриттів на поверхні титану.

Як вихідні компоненти використано CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂ × H₂O та CaCO₃ (усі речовини кваліфікації “ч.д.а.”). Оксид кальцію отримано шляхом термічної обробки карбонату кальцію в платиновій чашці протягом 5 год при 1050 °С.

Отримані суміші використовували для одержання покриттів на поверхні титанових пластин із застосуванням установки ГДО, схему якої наведено на рис. 1, а. Технологія ГДО передбачає використання енергії вибуху газів (у нашому випадку суміші пропан-бутану та кисню) для транспортування частинок порошку з високою швидкістю (близько 1200 м/с) до підкладки, на якій відбувається осадження. Даний процес є циклічним. Газовибухова суміш та порошок через дозатори транспортуються в камеру згорання, де ініціюється вибух і виникає детонаційна хвиля, яка через сопло детонаційної гармати транспортує порошок до підкладки (див. рис. 1, а). Продукти детонації вилучаються зі ствола гармати струменем стиснутого азоту, після чого цикл повторюється.

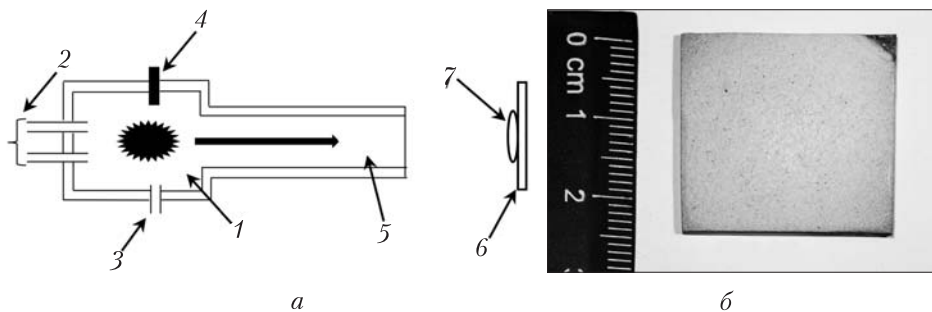


Рис. 1. Схема установки газодетонаційного осадження (а) і зразок одержаного покриття на титановій пластині (б): 1 – камера згорання; 2 – канали подачі порошку; 3 – канал подачі суміші вибухового газу; 4 – свічка підпалу вибухового газу; 5 – сопло детонаційної гармати; 6 – підложка осадження; 7 – газодетонаційне покриття

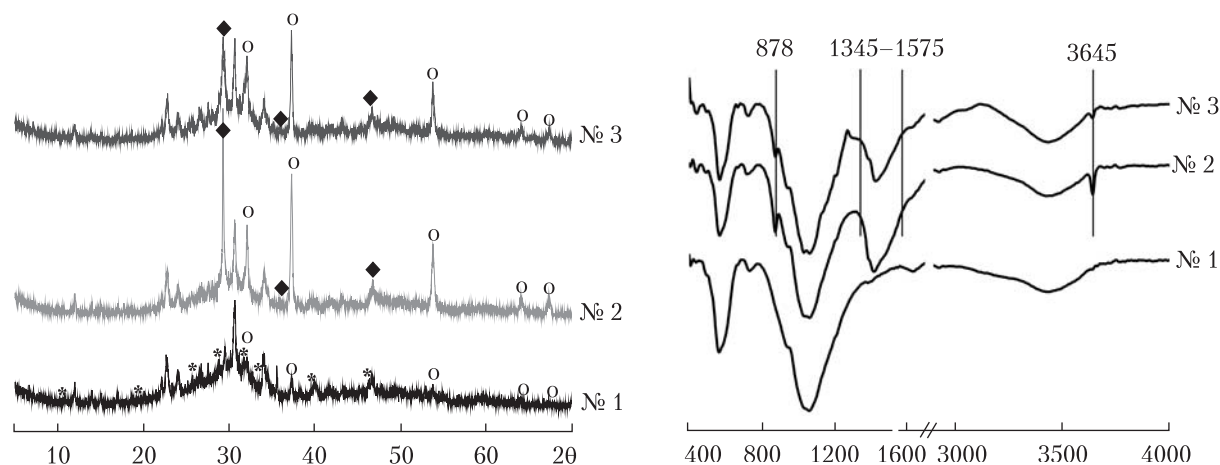


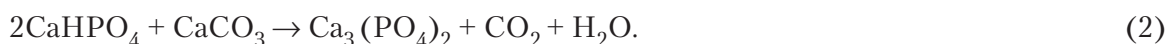
Рис. 2. Рентгенограми порошку покриттів № 1, № 2 та № 3, які отримані методом ГДО (рефлекси фаз $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ позначено зірочками, CaO — кружками, CaCO_3 — темними ромбами; відмічені лише найбільш інтенсивні рефлекси, що не перекриваються з рефлексами інших фаз)

Рис. 3. ІЧ спектри покриттів № 1, № 2 та № 3, одержаних методом ГДО

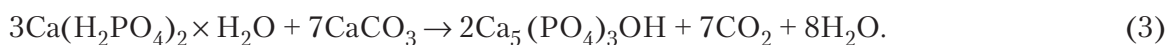
При нанесенні покриттів у нашому випадку експериментально були підібрані такі технологічні параметри процесу ГДО, які забезпечували рівномірне покриття без тріщин та візуально помітних дефектів (див. рис. 1, б), а саме: частота циклів процесу ГДО 6 Гц, відстань від ствола гармати до підкладки 15 мм.

Для з'ясування природи одержаних покриттів їх механічно відділяли від титанової підкладки і досліджували із застосуванням методів порошкової рентгенографії та інфрачервоної спектроскопії. Дифрактограми порошку фіксували з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоского зразка для кутового діапазону 2θ 5–70° (графітовий монохроматор перед лічильником, метод 2θ покрокового сканування з кроком 0,02° і експозицією в точці 2 с). ІЧ спектри записано на спектрометрі “PerkinElmer Spectrum BX” для зразків, запресованих у таблетках KBr, діапазон зйомки 400–4000 cm^{-1} .

За модельні об'єкти дослідження було обрано три покриття, основою яких є ортофосфати кальцію. Покриття № 1 та № 2 передбачали формування кальцію ортофосфату за різними схемами:



У випадку покриття № 3 запропоновано кальцію гідроксоортофосфат як основний продукт:



За результатами порошкової рентгенографії (рис. 2) для покриття № 1 (отримане за схемою (1)) виявлено три кристалічні фази, а саме: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ та CaO . Для покриттів № 2 та № 3 встановлено наявність чотирьох сполук: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,

CaCO₃ і CaO. Оскільки інтенсивність отриманих рефлексів відносно невисока і більшість з них перекривається (див. рис. 2), обрахунок точного кількісного співвідношення інтерпретованих кристалічних фаз у покриттях на даному етапі досліджень не є можливим, а може бути оціненим лише наближено (табл. 1). У випадку покриття № 1 вміст трикальційфосфату і оксіапатиту приблизно однаковий, а вихідний оксид кальцію наявний у незначній кількості (на рівні 5–6 % (мас.)). Для покриттів № 2 і № 3 також встановлено наявність вихідного карбонату кальцію на рівні 10–15 % (мас.) (див. табл. 1), і продукт його термічного розкладу – CaO (9–13 % (мас.)). При цьому має місце утворення одночасно трикальційфосфату (50–60 % (мас.)) і гідроксиапатиту (15–30 % (мас.)).

Результати рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії для отриманих покриттів (рис. 3) добре корелюють. Так, у ІЧ спектрах усіх покриттів спостерігаються смуги поглинання, що засвідчують наявність PO₄-аніонів (табл. 2). Водночас лише в спектрах покриттів № 2 і № 3 наявні коливальна мода при 878 см⁻¹ та широка смуга поглинання в частотному інтервалі 1345–1575 см⁻¹ (див. рис. 3), які відповідають наявності карбонат-іонів (див. табл. 2). Також у спектрах лише цих покриттів наявна смуга поглинання при 3645 см⁻¹, що слід відносити до валентних коливань ОН-груп гідроксиапатиту (див. рис. 3). Інтерпретацію коливальних мод отриманих ІЧ спектрів наведено у табл. 2.

Аналізуючи отримані результати, зазначимо, що у складі покриття №1 залишається лише незначна кількість вихідного оксиду кальцію та відсутні кристалічні продукти термічного розкладу СаНРО₄ (дифосфат Са₂Р₂О₇). Таким чином, можна припустити, що у низь-

Таблиця 1. Залежність між співвідношенням компонентів у вихідній суміші та фазовим складом покриттів, нанесених методом ГДО, за результатами рентгенофазового аналізу

Номер покриття	Співвідношення мольних часток компонентів у вихідній суміші	Орієнтовний фазовий склад отриманого покриття, % (мас.)
1	СаНРО ₄ : СаО = 2 : 1	Са ₃ (РО ₄) ₂ ~ 47 % Са ₁₀ (РО ₄) ₆ О ~ 47 % СаО ~ 6 %
2	СаНРО ₄ : СаСО ₃ = 2 : 1	Са ₃ (РО ₄) ₂ ~ 60 % Са ₅ (РО ₄) ₃ ОН ~ 16 % СаСО ₃ ~ 15 % СаО ~ 9 %
3	Са(Н ₂ РО ₄) ₂ × Н ₂ О : СаСО ₃ = 3 : 7	Са ₃ (РО ₄) ₂ ~ 50 % Са ₅ (РО ₄) ₃ ОН ~ 27 % СаО ~ 13 % СаСО ₃ ~ 10 %

Таблиця 2. Смуги поглинання в ІЧ спектрах та їх віднесення для отриманих покриттів

Тип аніона	Частота поглинання, см ⁻¹			Віднесення
	Покриття № 1	Покриття № 2	Покриття № 3	
РО ₄ ³⁻	—	436	436	δ, деформаційні
	570	571	571	δ, деформаційні
	738	729	724	ν ₄ , валентні
	943	948	948	ν ₄ , валентні
	1031	1031	1029	ν ₃ , валентні
	1064	1064	1062	ν ₃ , валентні
ОН ⁻	—	3645	3645	ν ₁ , валентні
СО ₃ ²⁻	—	878	878	ν ₂ , валентні
	—	1390	1381	ν ₄ , валентні
	—	1418	1422	ν ₄ , валентні

котемпературній плазмі детонаційної хвилі CaHPO_4 дисоціює на іони, а формування кристалічних фаз відбувається на поверхні тугоплавкого CaO . Логічним є формування на поверхні оксиду більш багатой кальцієм сполуки (оксіапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$), а потім вже, у міру віддалення від умовного “центру кристалізації”, утворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. При цьому оксид фосфору за балансом схеми (1) залишається в надлишку в потоці плазми. Подібна ситуація спостерігається і у випадку покриттів № 2 та № 3, однак тут, імовірно, відбувається декілька процесів паралельно. По-перше, частина енергії витрачається на термічний розклад CaCO_3 , який відбувається не на 100 % (див. табл. 1). По-друге, кількість оксиду кальцію, що динамічно утворюється внаслідок термічного розкладу карбонату і виступає як осередок формування фосфатів, є значно меншою, ніж у попередньому випадку. Це істотно змінює умовне співвідношення Ca/P у потоці плазми, що “провокує” одночасну появу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Таким чином, результати досліджень вказують на принципові можливості одержання композитних кальційфосфатних біотолерантних покриттів металічних імплантатів медичного призначення методом ГДО з використанням простих та дешевих реагентів. Однак практичне застосування даної технології потребує подальшого вивчення хімізму цих процесів і відпрацювання технологічних режимів, правильного підбору типу та співвідношень вихідних реагентів. Варто відзначити також, що ключову роль у складі отриманих покриттів відіграє не тільки співвідношення Ca/P , але й реакційна здатність і термічна стійкість компонентів. Одним з можливих напрямків підвищення біотолерантності розглянутих покриттів є керована зміна співвідношення фази $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, що може бути досягнуто насамперед використанням кальцію карбону як одного з ключових компонентів в умовах газодетонаційного осадження.

Роботу виконано за фінансової підтримки Відділення цільової підготовки Київського національного університету ім. Тараса Шевченка і НАН України (грант № 2–03, D114U003876).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement a material science perspective. *Biomaterials*. 1998. **19**. P. 1621–1639.
2. Huiskes R., Weinans H., Van Rietbergen B. The relationship between stress shielding and bone resorption around hip stems and the effects of flexible materials. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1992. **274**. P. 124–134.
3. Manda M.G., Psyllaki P.P., Tsypas D.N., Koidis P.T. Observations on an in-vivo failure of a titanium dental implant/abutment screw system: a case report. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2009. **89**. P. 264–273.
4. Ong J.L., Chan D.C.N. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: A review. *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 2000. **28**. P. 667–707.
5. Schliephake H., Scharnweber D., Roessler S., Dard M., Sewing A., Aref A. Biomimetic calcium phosphate composite coating of dental implants. *Int. J. Oral Max. Impl.* 2006. **21**. P. 738–746.
6. Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art. *J. Funct. Biomater.* 2010. **1**. P. 22–107.
7. Hahn B.D., Park D.S., Choi J.J., Ryu J., Yoon W.H., Kim K.H., Park C., Kim H.E. Dense nanostructured hydroxyapatite coating on titanium by aerosol deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. **92**. P. 683–687.
8. Kobayashi T., Itoh S., Nakamura S., Nakamura M., Shinomiya K., Yamashita K. Enhanced bone bonding of hydroxyapatite-coated titanium implants by electrical polarization. *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2007. **82A**. P. 145–151.

9. Onoki T., Hashida T. New method for hydroxyapatite coating of titanium by the hydrothermal hot isostatic pressing technique. *Surf. Coat. Technol.* 2006. **200**. P. 6801–6807.
10. Mohseni E., Zalnezhad E., Bushroa A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: a review paper. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2014. **48**. P. 238–257.
11. Singh L., Chawla V., Grewal J.S. A review on detonation gun sprayed coatings. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2012. **11**. P. 243–265.
12. Klyui N.I., Temchenko V.P., Gryshkov A.P., Dubok V.A., Shynkaruk A.V., Lyashenko B.A., Barynov S.M. Properties of the hydroxyapatite coatings, obtained by gas-detonation deposition onto titanium substrates. *Funct. Mater.* 2011. **18**. P. 285–292.
13. Gryshkov O., Klyui N., Temchenko V., Glasmacher B. Deposition of bioactive and bioinert ceramic coatings on magnesium using detonation. *Biomed. Tech.* 2015. **60**. S375.
14. Nosenko V., Strutynska N., Vorona I., Zatoovsky I., Dzhagan V., Lemishko S., Epple M., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Slobodyanik N., Prylutsky Yu., Klyui N., Temchenko V. Structure of biocompatible coatings produced from hydroxyapatite nanoparticles by detonation spraying. *Nanoscale Res. Lett.* 2015. **10**. P. 1–7.
15. Gryshkov O., Klyui N.I., Temchenko V.P., Kyselov V.S., Chatterjee A., Belyaev A.E., Lauterboeck L., Iarmolenko D., Glasmacher B. Porous biomorphic silicon carbide ceramics coated with hydroxyapatite as prospective materials for bone implants. *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. **68**. P. 143–152.

Надійшло до редакції 03.11.2016

REFERENCES

1. Long, M. & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement a material science perspective. *Biomaterials*, 19, pp. 1621-1639.
2. Huiskes, R., Weinans, H. & Van Rietbergen, B. (1992). The relationship between stress shielding and bone resorption around hip stems and the effects of flexible materials. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 274, pp. 124-134.
3. Manda, M. G., Psyllaki, P.P., Tsypas, D.N. & Koidis, P.T. (2009). Observations on an in-vivo failure of a titanium dental implant/abutment screw system: a case report. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 89, pp. 264-273.
4. Ong, J. L. & Chan, D. C. N. (2000). Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: A review. *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, 28, pp. 667-707.
5. Schliephake, H., Scharnweber, D., Roessler, S., Dard, M., Sewing, A. & Aref, A. (2006). Biomimetic calcium phosphate composite coating of dental implants. *Int. J. Oral Max. Impl.*, 21, pp. 738-746.
6. Dorozhkin, S.V. (2010). Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art. *J. Funct. Biomater.*, 1, pp. 22-107.
7. Hahn, B. D., Park, D. S., Choi, J. J., Ryu, J., Yoon, W. H., Kim, K. H., Park, C. & Kim, H. E. (2009). Dense nanostructured hydroxyapatite coating on titanium by aerosol deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, pp. 683-687.
8. Kobayashi, T., Itoh, S., Nakamura, S., Nakamura, M., Shinomiya, K. & Yamashita, K. (2007). Enhanced bone bonding of hydroxyapatite-coated titanium implants by electrical polarization. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 82A, pp. 145-151.
9. Onoki, T. & Hashida, T. (2006). New method for hydroxyapatite coating of titanium by the hydrothermal hot isostatic pressing technique. *Surf. Coat. Technol.*, 200, pp. 6801-6807.
10. Mohseni, E., Zalnezhad, E. & Bushroa, A.R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: a review paper. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 48, pp. 238-257.
11. Singh, L., Chawla, V. & Grewal, J.S. (2012). A review on detonation gun sprayed coatings. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, 11, pp. 243-265.
12. Klyui, N. I., Temchenko, V. P., Gryshkov, A. P., Dubok, V. A., Shynkaruk, A. V., Lyashenko, B. A. & Barynov, S. M. (2011). Properties of the hydroxyapatite coatings, obtained by gas-detonation deposition onto titanium substrates. *Funct. Mater.*, 18, pp. 285-292.
13. Gryshkov, O., Klyui, N., Temchenko, V. & Glasmacher, B. (2015). Deposition of bioactive and bioinert ceramic coatings on magnesium using detonation. *Biomed. Tech.*, 60, S375.

14. Nosenko, V., Strutynska, N., Vorona, I., Zatovsky, I., Dzhagan, V., Lemishko, S., Epple, M., Prymak, O., Baran, N., Ishchenko, S., Slobodyanik, N., Prylutskyu, Yu., Klyui, N., & Temchenko, V. (2015). Structure of biocompatible coatings produced from hydroxyapatite nanoparticles by detonation spraying. *Nanoscale Res. Lett.*, 10, pp. 1-7.
15. Gryshkov, O., Klyui, N. I., Temchenko, V. P., Kyselov, V. S., Chatterjee, A., Belyaev, A. E., Lauterboeck, L., Iarmolenko, D. & Glasmacher, B. (2016). Porous biomorphic silicon carbide ceramics coated with hydroxyapatite as prospective materials for bone implants. *Mater. Sci. Eng. C*, 68, pp. 143-152.

Received 03.11.2016

*I.V. Затовський, I.A. Ніколенко,
H.C. Слободяник, H.I. Клуй, В.П. Темченко*

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
E-mail: ilarya777@gmail.com

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С CaO (CaCO₃)
ПРИ ИХ НАНЕСЕНИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНА
В УСЛОВИЯХ ГАЗОДЕТОНАЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Проведено газодетонационное осаждение смесей кислых фосфатов кальция и CaO (CaCO₃) на поверхность титана. Анализ состава покрытий осуществлен с использованием методов порошковой рентгенографии и ИК спектроскопии. Выявлено, что использование этой технологии позволяет получать композитные покрытия на основе биосовместимых фосфатов Ca₃(PO₄)₂, Ca₁₀(PO₄)₆O, Ca₅(PO₄)₃OH. Предложенный подход показал новые возможности относительно усовершенствования технологий получения металлических имплантатов медицинского назначения.

Ключевые слова: *фосфаты кальция, покрытия, газодетонационное осаждение, металлические имплантаты.*

*I.V. Zatovsky, I.O. Nikolenko,
M.S. Slobodyanik, N.I. Klyui, V.P. Temchenko*

Taras Shevchenko National University of Kiev
E-mail: ilarya777@gmail.com

**INTERACTION OF CALCIUM PHOSPHATE AND CaO (CaCO₃)
WHILE THEIR DISPOSING ON THE TITANIUM SURFACE
UNDER GAS DETONATION CONDITIONS**

The gas detonation deposition of calcium hydrogen phosphate and CaO (CaCO₃) has been conducted on the titanium surface. Powder XRD and IR-spectroscopy have been performed for the composition analysis of the obtained coating. It has been shown that, using such technology, the composite compounds can be obtained, by basing on Ca₃(PO₄)₂, Ca₁₀(PO₄)₆O, Ca₅(PO₄)₃OH precursors. Such synthetic route demonstrates new possibilities for improving the technologies of obtaining metallic implants for medical use.

Keywords: *calcium phosphates, coating, gas detonation deposition, metallic implants.*