

Medard Makrenek<sup>1</sup>  
Radosław Belka<sup>2</sup>  
Wojciech Żórawski<sup>3</sup>  
Szymon Kowalski<sup>3</sup>  
Małgorzata Sztorc<sup>1</sup>  
Anna Góral<sup>4</sup>

## FIZYKOMECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW HYDROKSYAPATYTOWYCH NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO STOSOWANYCH W IMPLANTOLOGII

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE PLASMA  
SPRAYED MATERIALS APPLIED IN IMPLANTOLOGY

<sup>1</sup> Politechnika Świętokrzyska / University of Technology, Kielce, Poland  
Wydział Zarządzania i Modelowania Komputerowego / Faculty of Management and Computer Modelling

<sup>2</sup> Politechnika Świętokrzyska / University of Technology, Kielce, Poland  
Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki / Faculty of Electrical Engineering, Automatic Control and Computer Science

<sup>3</sup> Politechnika Świętokrzyska / University of Technology, Kielce, Poland  
Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn / Faculty of Mechatronics and Mechanical Engineering

<sup>4</sup> Polska Akademia Nauk / Polish Academy of Science, Kraków, Poland  
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej / Institute of Metallurgy and Materials Science

### STRESZCZENIE

**Wstęp:** Przedmiotem badań była ocena fizykomechanicznych właściwości bioceramiki hydroksyapatytowej (HAp) natryskiwanej plazmowo na podłoże tytanowe typu Ti-grade 2 (CP-Ti). Ten sposób nanoszenia powłoki wykorzystywany jest w procesie nakładania warstw na implanty dla lepszego związania ich z tkanką kostną. **Materiał i metody:** W celu przeprowadzenia badania przygotowano hydroksyapatyt według technologii chemii mokrej przez wydzielenie z roztworu substancji w postaci stałej. Następnie opracowano podłoże tytanowe, na które naniesiono hydroksyapatyt techniką natryskiwania plazmowego. **Wyniki:** Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, iż właściwości otrzymanej powłoki mogą być wykorzystywane do pokrycia dużych powierzchni implantów o dowolnym kształcie. **Wnioski:** Podczas badań dotyczących fizykomechanicznych parametrów hydroksyapatytowych powłok odnotowano, iż wykazują one wystarczające właściwości mechaniczne do stosowania w implantologii. Dalszym celem badań będzie właściwy dobór technologicznych parametrów natrysku powłok, który pozwoli zwiększyć adhezję i kohezję powłok HAp. Med. Pr. 2018;69(6):651–661

**Słowa kluczowe:** implanty, hydroksyapatyt, natrysk plazmowy, moduł Younga, biomateriały, powłoka

### ABSTRACT

**Background:** The research involved the evaluation of physical and mechanical properties of hydroxyapatite (HAp) bio-ceramics sprayed on titanium substrate of the type Ti-grade 2 (CP-Ti) by means of the plasma method. An innovative method of coating is applied when using implantology for healing bone defects in the body. **Material and Methods:** Hydroxyapatite coating was prepared in order to conduct research. The powder was made using wet-chemical technology consisting in separating the solids from the solution. Next, a titanium substrate was prepared, onto which hydroxyapatite was applied with a plasma technique. **Results:** As a result of the research it has to be noted that the properties of the obtained coating may be used for covering large surfaces of implants of any shape. **Conclusions:** During the research into the physical and mechanical properties of hydroxyapatite composites it has been observed that they show sufficient mechanical properties to be used in implantology. The further aim of the research will involve selecting technological parameters of spray coating in order to increase adhesion and cohesion of HAp coatings. Med Pr 2018;69(6):651–661

**Key words:** implants, hydroxyapatite, plasma spraying, Young's modulus, biomaterials, coating

Autor do korespondencji / Corresponding author: Medard Makrenek, Politechnika Świętokrzyska,  
Wydział Zarządzania i Modelowania Komputerowego, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce,  
e-mail: fizmm@tu.kielce.pl  
Nadesłano: 18 grudnia 2017, zatwierdzono: 28 sierpnia 2018

## WSTĘP

Dynamiczny rozwój nowych technologii z zakresu inżynierii biomedycznej w dziedzinie nauk technicznych, biologicznych i medycznych oraz upowszechnienie zabiegów implantologicznych spowodowały konieczność wprowadzania na rynek nowoczesnych biomateriałów i udoskonalenia stosowanych dotychczas. Biomateriały tworzą szczególną grupę materiałów o zróżnicowanej strukturze, budowie oraz właściwościach, które cechują się tolerancją przez organizm ludzki lub zwierzęcy.

### Właściwości biomateriałów ceramicznych

Biomateriał stanowi nietypową kompozycję w formie odmiennej od leku, która może być zastosowana trwale czy tymczasowo jako element lub kompleksowy zestaw zastępujący organ bądź tkankę, a także funkcjonujący w ich charakterze. Wobec tego biomateriałem nazywa się substancję pochodzenia metalicznego, ceramicznego lub polimerowego, zdolną do współistnienia z biologicznymi systemami, wykorzystywaną do leczenia, diagnozowania, poprawiania czy zastępowania czynności chorych tkanek lub narządów [1]. Tym samym biomateriałami określa się naturalne lub sztuczne materiały stosowane w celu wspomaganiania lub zastępowania czynności żywych tkanek [2].

Opisane właściwości biomateriałów determinują ich zastosowanie w medycynie oraz implantologii. Kluczowymi atrybutami wyróżniającymi tego rodzaju materiały są nietoksyczność i nieimmunogenność. Z kolei ich obojętność chemiczna i farmakologiczna powodują, że nie wywołują one reakcji alergicznych, nowotworowych ani cytotoksycznych [3]. W zależności od zastosowania biomateriały mogą także mieć takie cechy jak biostabilność, osteoindukcyjność, osteokondukcyjność, bioaktywność i biodegradowalność [1].

W przeprowadzonych dotychczas badaniach mechanicznych i fizycznych biomateriałów wykazano, że mają one właściwości ciał stałych, które można pogrupować według 3 typów: metale, materiały ceramiczne oraz polimery [4]. Najczęściej biomateriały tworzy się w postaci trójwymiarowych porowatych struktur, ponieważ wówczas odpowiednio odzwierciedlają formę naturalnej tkanki. Proces dostosowania się komponentu porowatego pozwala na jego zespolenie z żywą tkanką za pomocą wszczepiania w chropowaty materiał. Właściwy rozmiar porów i powiązań między nimi stanowi o osmozie oraz mineralizacji tkanki, zapewniając odpowiednie, stabilne i trwałe zespolenie implantu z kością.

Obecnie z biomateriałów są wykonywane implanty użytkowe o zróżnicowanym kształcie. Za najczęściej stosowane materiały w implantologii uznaje się ich 2 zasadnicze rodzaje – metaliczne i ceramiczne (bioceramiki). Implanty to wszczepy wykonywane z jednego biomateriału lub większej ich liczby, które mogą być umieszczone częściowo lub całkowicie pod powierzchnią nabłonka i pozostawać w organizmie na stałe lub na czas rekonwalescencji [5].

Biomateriały, które są przeznaczane do zastosowania w implantologii jako powierzchnie nośne (np. endoprotezy stawu biodrowego lub kolanowego), powinny być odporne na korozję. Utlenianie metalu zachodzi na skutek funkcjonowania w środowisku biologicznym, pod wpływem negatywnego oddziaływania płynów ustrojowych i dynamicznego mechanicznego obciążenia kości [6]. Biomateriały metaliczne wyróżniają się szczególnie korzystnym zestawem właściwości mechanicznych, m.in. odpornością na korozję zmęczeniową i pękanie oraz wytrzymałością na rozciąganie i zginanie. Urządzenia ortopedyczne są wypełniane materiałami stopowymi zaszeregowanymi do 1 z 4 grup: stali austenitycznej, stopów kobaltu, stopów na osnowie tytanu i metali szlachetnych.

Właściwości fizykochemiczne powierzchni biomateriału implantacyjnego są przekształcane wskutek przewodzenia prądów czynnościowych, postępujących procesów korozji oraz następstw zjawiska tarcia. Warstwa wszczepu jest poddawana reakcji ze strony otaczających tkanek i płynów ustrojowych w wyniku zachodzących procesów oksydacyjnych. W rezultacie korodowania stopów metali wewnątrz organizmu mogą uwalniać się toksyczne jony wanadu, niklu i chromu. W momencie zapoczątkowania procesów chorobowych decydujący wpływ na organizm wywiera dostosowanie się drobnoustrojów do struktury powierzchni implantów. Występowanie mikroorganizmów na powierzchni implantów modyfikuje reakcję układu immunologicznego organizmu. Z tego powodu inżynieria biomedyczna zaleca pokrywanie biomateriałów metalicznych kompozytami ceramicznymi [6].

Współcześnie za doskonałe materiały, wykorzystywane głównie w chirurgii kostnej, uważa się tytan (Ti) i jego stopy oraz tantal i niob. Z czasem Ti został przystosowany do wymagań medycyny, zapoczątkowując tym samym proces tworzenia tzw. biomateriałów tytanowych.

Tytan występuje w formie metalu przejściowego, którego tlenki mają właściwości amfoteryczne. Wyróżnia się jego 2 odmiany alotropowe – niskotemperaturo-

wą  $\alpha$ , która krystalizuje się w układzie heksagonalnym o strukturze HZ ( $a = 0,295$  nm,  $c = 0,468$  nm), oraz wysokotemperaturową  $\beta$ , kształtującą się w układzie regularnym o budowie przestrzennie centrowanej RPC ( $a = 0,328$  nm). Tytan ulega przemianie alotropowej w temperaturze  $882,5^{\circ}\text{C}$ . W temperaturze otoczenia występuje natomiast w charakterze  $\alpha$ -Ti o sieci heksagonalnej, a poniżej tej temperatury – jako  $\beta$ -Ti o sieci regularnej przestrzennie centrowanej, która wykazuje korzystniejsze parametry plastyczne i z tego względu stanowi odpowiedni materiał do mechanicznego kształtowania [7]. Masa atomowa Ti wynosi  $47,867$  u, a gęstość przyjmuje wartość  $4507$  kg/m<sup>3</sup>. W warunkach normalnych przy ciśnieniu  $1013,25$  hPa temperatura topnienia Ti wynosi  $1668^{\circ}\text{C}$ , a wrzenia –  $3287^{\circ}\text{C}$  [8].

Implanty, które zastępują uszkodzoną twardą tkankę stawów biodrowych lub kolanowych, oraz implanty dentystyczne zazwyczaj są wytwarzane z tytanu. Jest on uznawany za wartościowy budulec ze względu na odpowiednie właściwości, które wynikają z wytrzymałości względnej ( $1800$  MPa), gęstości, modułu Younga i ciężaru właściwego [9]. Tytan jest biomateriałem wyróżniającym się biologiczną obojętnością, odpornością na korozję w środowisku płynów ustrojowych, niskim przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz swoistymi cechami paramagnetycznymi. Wśród pozostałych biomateriałów wykazuje wysoką biotolerancję związaną z osteointegracją (na skutek zrostu tkanek z powierzchnią implantu). Ponadto charakteryzuje się samopasywacją wynikającą z szybkiego tworzenia się na jego powierzchni warstwy tlenkowej  $\text{TiO}_2$ , która jednocześnie zabezpiecza przed korozją, a w szczególności gwarantuje biokompatybilność wszczepu tytanowego z organizmem.

Wytwarzany komercyjnie czysty tytan (CP-Ti) uznaje się za biokompatybilny materiał metaliczny do zastosowania w implantologii dzięki doskonałej odporności na korozję i małym module sprężystości (ok.  $100$  GPa). Jego elastyczność jest porównywalna z elastycznością w układzie kostnym (ok.  $20$  GPa) [10]. W celu zoptymalizowania osteointegracji tytanu należy umieścić na jego powierzchni heterogeniczne powłoki. W zależności od funkcji oraz umiejscowienia implantu w organizmie jego podłoże powinno wyróżniać się gładką lub chropowatą strukturą. Zastosowanie powłoki chropowatej jest zasadne, gdy implant będzie narażony na kontakt z tkanką kostną. Powierzchnia tego rodzaju pozwoli na mocne połączenie przez zespolenie się tkanki kostnej z implantem. Wymienione sposoby tworzenia powierzchni na implantach kształtują ich strukturę.

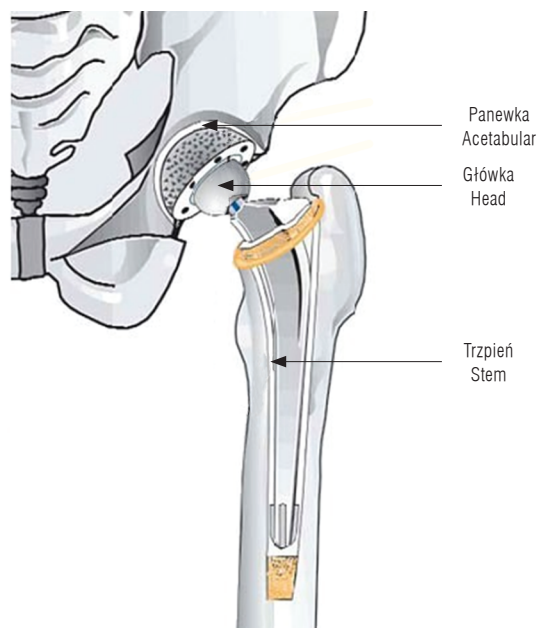
Z kolei modyfikacja właściwości biologicznych i chemicznych wpływa na ich biotolerancję.

Wśród najczęściej wykonywanych zabiegów ortopedycznych, w których wykorzystuje się implanty, wyróżnia się alloplastyka stawu biodrowego. Sprowadza się ona do zastąpienia macierzystych elementów stawowych materiałem syntetycznym, czyli endoprotezą. Klasyyczna proteza stawu biodrowego, naśladująca jego anatomię, bazuje na zespołowym funkcjonowaniu 3 głównych komponentów składowych: panewki, główki i trzpienia (rycina 1). Szczegółowy opis jej budowy można znaleźć w pracy Choroszyńskiego i wsp. [11].

Endoproteza jest wprowadzana do organizmu za pomocą 2 metod – przy zastosowaniu cementu kostnego (endoproteza cementowa) lub poprzez obsadzenie (wkręcanie, wciskanie lub wbijanie). Tak przytwierdzony implant zrasta się z tkanką kostną. Komponenty tego typu protez są powlekane bioceramiką, zazwyczaj mikroporowatym stopem tytanu lub kryształkami hydroksyapatytu. Substancje te umożliwiają zespolenie implantu z kością (endoproteza bezcementowa).

W alloplastyce stawu biodrowego wykorzystywane są także materiały heterogeniczne do wytwarzania pojedynczych części składowych [11]:

- panewki – najczęściej tworzywa sztuczne: polietylen (PTEE) i politetrafluoroetylen (PTFE),
- główki – stopy kobaltu, niklu i chromu, stopy tytanu oraz ceramika,



Rycina 1. Budowa endoprotezy stawu biodrowego  
Figure 1. Construction of the hip endoprosthesis

- trzpienia – stopy kobaltu, niklu i chromu, stopy tytanu oraz włókna węglowe.

Niezależnie od wielu różnokształtnych konstrukcji endoprotez stawu biodrowego, które są wykorzystywane w medycynie, obecnie nie skonkretyzowano norm ich wyboru z uwagi na ich właściwości mechaniczne (stan naprężenia) oraz deformacje występujące w tkance kostnej. Chociaż powszechnie uznane są wymagania kliniczne właściwie przeprowadzonej alloplastyki stawu biodrowego, to występuje luka wynikająca z zestawienia ich z kryteriami biomechanicznymi.

Biomateriały, z których wykonane są implanty, klasyfikuje się jako [12]:

- biotolerancyjne (cement kostny, stale austenityczne),
- bioinertne (tlenek glinu, materiały węglowe),
- bioaktywne (fosforan wapnia, hydroksyapatyt, tworzywo szklano-ceramiczne).

Ze względu na zastosowanie materiału można wyodrębnić 3 rodzaje ceramiki biomedycznej: resorbowalną w organizmie (ceramika hydroksyapatytowa), z kontrolowaną reaktywnością powierzchniową (bioszklą) i objętną (ceramika korundowa i cyrkonowa).

### Badany materiał – bioceramika hydroksyapatytowa resorbowalna w organizmie

Hydroksyapatyt o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , oznaczany symbolami HAp, HAP, HA lub OHAp [13,14] (rycina 2), jest inaczej nazywany hydrofosforanem wapnia, w charakterze soli kompleksowej wapnia. Jego stosunek wagowy to 39,68% Ca, 18,45% P i 2,15% Ca/P. Cechuje się większą stabilnością w środowisku wodnym na tle pozostałych ceramik zawierających fosforan wapnia w zakresie pH równego 4,2–8 [15]. Hydroksyapatyt krystalizuje w sieci heksagonalnej i symetrii obrazującej grupę przestrzenną  $\text{P6}_3/\text{m}$  o gęstości  $3,156 \text{ g/m}^3$  [1]. Układ atomów HAp w sieci krytalograficznej i stałe sieciowe dla układu heksagonalnego o wartościach  $a = 9,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,88 \text{ \AA}$  przy objętości komórki elementarnej  $527,59 \text{ \AA}^3$  przedstawiono w pracy Błażewicza i wsp. [1].

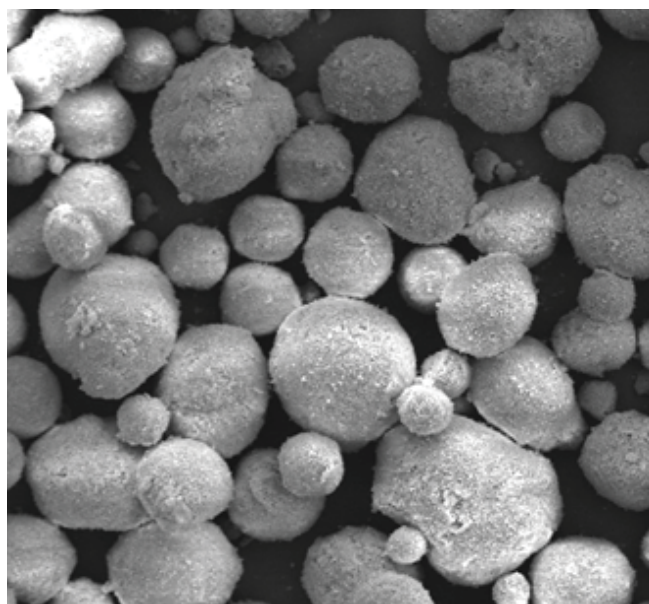
Współcześnie zakres jego wykorzystania poza stomatologią (uzupełnienie miazgi zębowej i szkliwa, wszczepy) obejmuje chirurgię twarzoczaszki (uzupełnienie ubytków kostnych w szczęce i żuchwie), ortopedię (endoprotezy stawu biodrowego), otolaryngologię, chirurgię plastyczną, okulistykę (ubytki w dnie oczodołu) i medycynę estetyczną (uzupełnienie i wygładzenie zmarszczek). Z tego względu jest on najistotniejszym z punktu widzenia medycyny ortofosforanem wapnia [14].

Ze względu na pochodzenie można wyróżnić HAp mineralogiczny, biologiczny i syntetyczny. Hydroksy-

apatyt syntetyczny jest otrzymywany za pomocą metody chemii mokrej poprzez syntezę w roztworach lub zawiesinach, z wykorzystaniem kwasów i zasad lub soli wapniowych i fosforanowych jako substratów. W rezultacie otrzymuje się HAp typu amorficznego. Przy zastosowaniu wyższych temperatur i pary wodnej można uzyskać hydroksyapatyt o znacznym stopniu krystaliczności.

Hydroksyapatyt pełni funkcję nieorganicznego, nierozpuszczalnego w wodzie kompozytu z grupy minerałów apatytowych. Wśród jego istotnych zalet należy wymienić biokompatybilność, bioaktywność, nietoksyczność, a także właściwości immunogenne [16]. Hydroksyapatyt, którego obraz mikroskopowy przedstawiono na rycinie 2, stanowi ważny nieorganiczny materiał występujący w kościach i zębinie w postaci nanocząstek imitujących płytki krwi. Z tego względu kości cechują się wyjątkową wytrzymałością mechaniczną wspólnie z innymi minerałami organicznymi [17]. Kość składa się w ok. 30% z materiału organicznego i w 70% z surowca nieorganicznego – apatytów, które odpowiadają za jej twardość, sztywność i stosowną wytrzymałość mechaniczną. Ponadto HAp charakteryzuje się właściwościami fizykochemicznymi i biologicznymi, które rzadko dotyczą innych biomateriałów.

Ze względu na wyżej opisane właściwości użytkowe HAp jest powszechnie stosowany w postaci materiału implantacyjnego w medycynie i stomatologii. Bioce-



**Rycina 2.** Morfologia ziaren proszku hydroksyapatytu przy powiększeniu 500×  
**Figure 2.** Morphology of grains of hydroxyapatite powder in 500× magnification

ramika hydroksyapatytowa podczas zabiegów ortopedycznych pełni funkcję materiałów porowatych, powłokowych bądź podłoża kompozytowego dla metali, ceramiki, materiałów węglowych lub biodegradowalnych i biostabilnych polimerów. Z kolei zwarty HAp należy do materiałów charakteryzujących się zawężonymi możliwościami zastosowania z racji ograniczonych właściwości mechanicznych (tabela 1). Wynikają one przede wszystkim z kruche go pęknięcia (wytrzymałość na kruche pęknięcie hydroksyapatytu  $K_{IC} = 1,1-1,2 \text{ MNm}^{-1,5}$  w stosunku do normy odporności na pęknięcie kości  $K_{IC} = 2-12 \text{ MNm}^{-1,5}$ ), z tej przyczyny możliwe jest wykorzystanie materiału na ograniczonej powierzchni implantów, która nie jest poddawana nadmiernemu napełnieniu [18].

Hydroksyapatyt w porównaniu z pozostałymi biomateriałami nie działa kancerogennie, cytotoksycznie, drażniąco ani alergicznie na organizm ludzki. Poza tym jest materiałem dobrze przyswajalnym w tkankach i nie wywołuje zapaleń. Długookresowo wykazuje równowagę zarówno fizyczną, jak i chemiczną [19].

Intensywność resorpcji HAp jest uwarunkowana stężeniem molowym Ca/P w bazowym proszku wykorzystanym do wykonania implantu oraz zależy od struktury fazowej po przetopieniu substancji. Zastosowanie warstwy HAp w charakterze powłoki metalowych implantów, głównie tytanowych [19], może wpływać na tworzenie

się siarczanu wapnia w tkance kostnej, a tym samym powodować powolną stabilizację implantu i prowadzić do postępującego wzrostu kości [20]. W konsekwencji HAp jest kompozytem często osadzonym na metalowych implantach w celu przyspieszenia regeneracji kości i jako element przeciwdziałający uwalnianiu się jonów metalicznych (Ni, Cr, Ti) w organizmie [19]. Uwzględniając niską wytrzymałość HAp na rozciąganie, dzięki jego połączeniu z metalem za pomocą natryśnięcia warstwy wierzchniej, otrzymano implant biozgodny z tkanką kostną [13].

### Technologia natryskiwania plazmowego

Nakładanie powłoki HAp bezpośrednio na podłoże metalowe pozwala na połączenie doskonałej biozgodności i odporności na korozję bioceramiki z bardzo dobrą wytrzymałością mechaniczną oraz zdolnością do odkształcania metali. Rozwiązanie to umożliwi również wytworzenie nowych biomateriałów z przeznaczeniem na długotrwałe implanty (np. endoprotezy stawu biodrowego). Powierzchnia HAp na wszczepach tytanowych ma ok. 50  $\mu\text{m}$  grubości, a ponadto stanowi podłoże izotropowe o chropowatości w przedziale 8,2–10,2  $\mu\text{m}$  [21].

Kompozyty tego rodzaju można kształtować przy zastosowaniu metody natryskiwania plazmowego, technologii metalurgii proszków, depozycji elektroferycznej, izostatycznego prasowania termicznego lub laserowej

**Tabela 1.** Charakterystyka hydroksyapatytu pod względem właściwości mechanicznych  
**Table 1.** Characteristics of hydroxyapatite in terms of mechanical properties

Właściwość Property	Typowa wartość Typical value
Gęstość / Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3,15
Moduł Younga / Young's modulus [GPa]	85–90
Twardość Knoop / Knoop hardness [MPa]	3450
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength [MPa]	120
Współczynnik Poissona / Poisson ratio	0,3
Rozszerzalność cieplna / Thermal expansion [ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	11
Temperatura topnienia / Melting point [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1660
Ciepło właściwe / Specific heat [ $\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	0,15
Przewodność cieplna / Thermal conductivity [ $\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	0,01
Powierzchnia właściwa / Specific surface area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	12,5–22,9
Rozpuszczalność w wodzie i zasadach / Water and base solubility	niska / low
Rozpuszczalność w kwasach / Acid solubility	wysoka / high
Zdolność wymiany jonowej / Ion exchange capacity	wysoka / high

Na podstawie / Based on: Szcześ A. i wsp. / et al.: Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications [14], Koch C.F. i wsp. / et al.: Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films [18].

depozycji pulsacyjnej [22]. Plazmowa aplikacja bioceramiki HAp może być wykonywana przy użyciu ciśnienia atmosferycznego (*atmospheric plasma spraying* – ASP), w warunkach próżni (*vacuum plasma spraying* – VPS) lub w komorach przy obniżonym ciśnieniu gazu (*low pressure plasma spraying* – LPPS).

Jednym z perspektywicznych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni HAp, tytanu i jego stopów są procesy natryskiwania plazmowego. W innowacyjnym rozwiązaniu Axial III HAp zmieniono geometrię wprowadzanego proszku – podawano go do strumienia plazmy w osi głowicy natryskującej. Takie rozwiązanie zmniejsza fluktuację grubości natryskanej powłoki, wydatek wprowadzanego proszku zawiera się w zakresie 20–120 g/min, a strumień plazmy osiąga prędkość 1600–3000 m/s. Odległość natryskiwania kształtuje się w zakresie 100–300 mm.

Metoda natryskiwania plazmowego uważana jest za szczególnie innowacyjną przy natryskiwaniu warstw ceramicznych z materiałów trudnotopliwych. Z tego powodu powłoki natryskiwane metodą natrysku plazmowego wyróżniają się niską porowatością, wysoką przyczepnością i bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi [23].

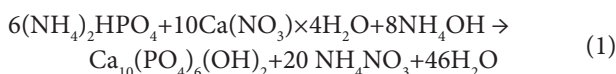
Celem prowadzonych badań było określenie właściwości fizykomechanicznych powłok hydroksyapatytowych otrzymywanych podczas natryskiwania plazmowego na podłoże tytanowe typu Ti-grade 2 (CP-Ti).

## MATERIAŁ I METODY

Proces technologiczny polegający na otrzymaniu zawiesiny HAp składał się z 2 zasadniczych etapów:

- syntezy nanohydroksyapatytu z prekursorów,
- preparatyki zawiesiny.

Hydroksyapatyt wytworzono metodą wytrącania z roztworu przy użyciu czterowodnego azotanu wapnia –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  (*calcium nitrate tetrahydrate* – CNT), fosforanu dwuamoniaku –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (*diammonium phosphate* – DAP) i wody amoniakalnej ( $\text{NH}_4\text{OH}$  – 25%) na podstawie następującej reakcji:



Proces syntezy bioceramiki hydroksyapatytowej przeprowadzono według opisów technologicznych zawartych m.in. w literaturze [24–26]. Przebiegał on według uporządkowanych następująco faz. We wstępnej fazie w 2 szklanych zlewkach zawierających po 500 ml zdeminiarowanej wody rozpuszczono, odpowiednio,

50 g DAP i 150 g CNT. Następnie roztwór DAP wkraplano z przepływnością ok. 10–12 ml/min do intensywnie mieszanego roztworu CNT przy jednoczesnym dozowaniu wody amoniakalnej, utrzymując zasadowość roztworu na poziomie ok. pH 10. Utrzymanie właściwego pH minimalizuje ryzyko wytrącenia się innych odmian fosforanów wapnia, a tym samym zapewnia odpowiednią stechiometrię Ca/P rzędu 5:3, charakterystyczną dla HAp.

W rezultacie otrzymano mlecznobiałą roztwór, który mieszano przez kilka godzin w temperaturze ok. 80°C, a następnie pozostawiono do sedymentacji i odparowania na kilka dni. Odparowany produkt początkowo wysuszono w temperaturze 100–120°C, a następnie wygrzano w temperaturze 250–300°C w atmosferze otoczenia przy użyciu pieca mufowego w celu usunięcia azotanu amoniaku ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). W wyniku opisanego etapu otrzymano proszek, który rozdrobniono w młynku ceramicznym, następnie rozpuszczono w wodzie destylowanej, mieszano i poddawano oddziaływaniu ultradźwiękowemu, wspomagając proces homogenizacji. Zawiesinę o odpowiednim stężeniu (ok. 5–6%) i właściwościach reologicznych uzyskiwano metodą sedymentacji/dekantacji oraz filtracji mechanicznej.

Powłokę HAp uzyskaną metodą sedymentacji i filtracji mechanicznej naniesiono na płaskownik tytanowy o wymiarach 15×15×1 mm. Zgodnie z podstawowymi parametrami pracy plazmotronu, które wskazano w tabeli 2, materiał HAp nałożono na podłoże uprzednio odtłuszczone i wypiaszkowane elektrokorundem pod ciśnieniem 0,5 MPa.

W eksperymencie wykorzystano zrobotyzowany system natrysku plazmowego Axial III (Northwest Mettech Corp.) wraz z podajnikiem zawiesiny Thermal Miller

**Tabela 2.** Technologiczne parametry pracy plazmotronu zastosowanego w badaniu materiału HAp  
**Table 2.** Technological parameters of plasmotron used in HAp examination

Parametr Parameter	Wartość Value
Przepływ mieszaniny gazu / Flow of gas mixture [l/min]	150
Proporcje gazowej mieszaniny / Gas ratios [%]	85Ar/15H <sub>2</sub>
Prąd / Current [I]	240
Prędkość ramienia robota / The speed of the robot arm [m/s]	2
Odległość głowicy od podłoża próbki / Distance of the head from the sample [mm]	120

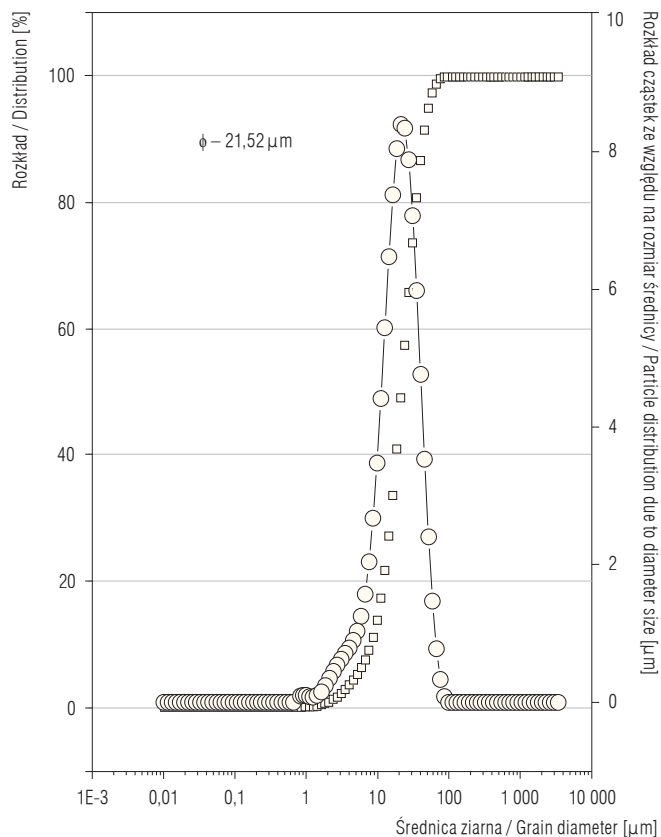
Na podstawie / Based on: Szczeń A. i wsp. / et al.: Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications [14], Koch C.F. i wsp. / et al.: Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films [18].

1265. Substancję nakładano przy wykorzystaniu robota przemysłowego Fanuc M-20iA. W rezultacie uzyskano powłokę o średniej grubości 0,3 mm. Morfologię wykorzystanego proszku, jak również otrzymanej struktury badano z użyciem mikroskopu SEM JSM-5400 z ISIS 300 Oxford (EDS) SEM FEI Nova™ NanoSEM 200. Pomiar granulometryczny przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora laserowego HELOS.

## WYNIKI

Morfologię proszku i uzyskanej powłoki przedstawiono na rycinach 2 i 3. Fotografie obrazują, że znaczna większość ziaren ma kształt kulisty. Znaczne powiększenia ziaren uzyskane metodą SEM ilustrują ich nanostrukturę. Można ją porównać z porowatą „strukturą kalafiora” (rycina 3b). Rozkład granulometryczny przedstawiony na rycinie 4 obrazuje procentowy udział wielkości poszczególnych ziaren. W 50% występują ziarna o wymiarze ok.  $d_{50} - 21,5 \mu\text{m}$ .

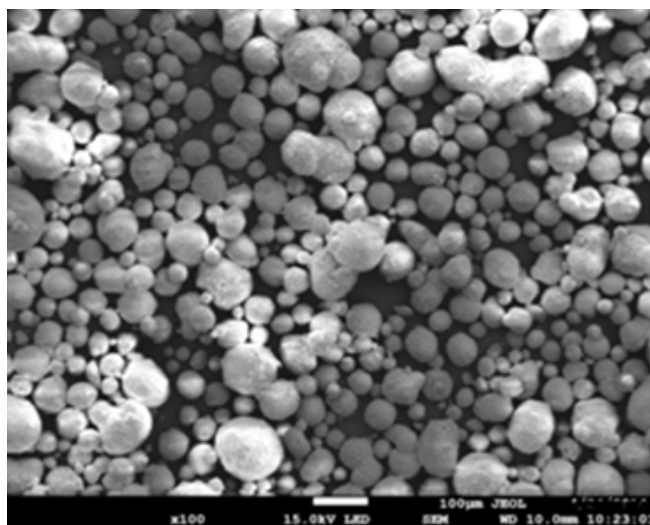
Obserwowany zgląd powłoki HAp uzyskany techniką SEM prezentuje typową spłaszczoną strukturę lamelną. W procesie natrysku wszystkie ziarna są przyspieszane i skierowane na podłoże ustawione prostopadle do kierunku pędzących stopionych lub nadtopionych ziaren HAp. Stopień nadtopienia jest uzależniony od wielkości ziaren, czasu przebywania w strefie plazmy i lokalizacji ziaren w strumieniu natryskującym.



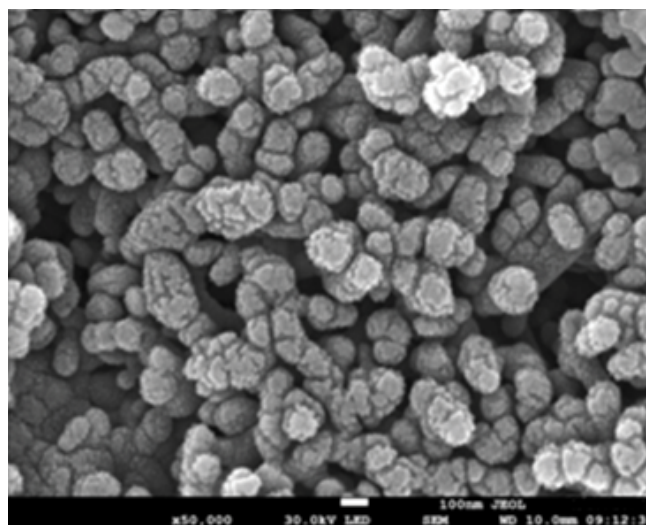
**Rycina 4.** Rozkład granulometryczny ziaren proszku hydroksyapatytu o średniej wielkości średnicy ziaren równej  $21,52 \mu\text{m}$

**Figure 4.** Granulometric distribution of hydroxyapatite powder with a predominant grain diameter of  $21,52 \mu\text{m}$

a)

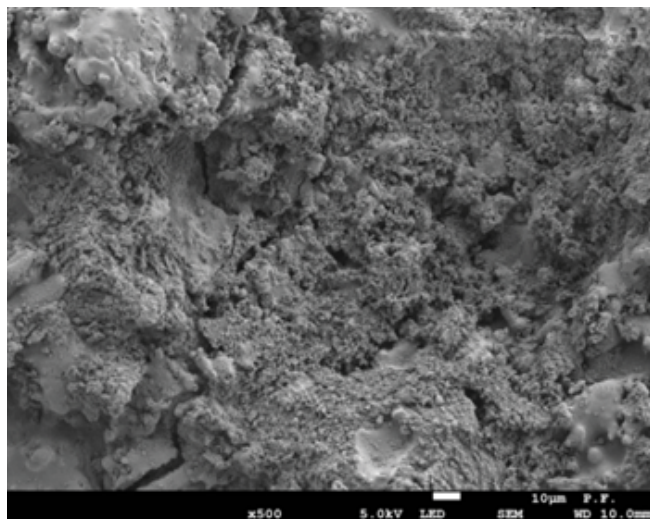


b)



W proszku dominują ziarna o średnicy ok.  $21 \mu\text{m}$ . Powiększenie  $50\,000\times$  uwiadcza strukturę kalafiorową / Grains with approximately  $21 \mu\text{m}$  in diameter dominate in the powder. The magnification of  $50\,000$  in the case of grains shows cauliflower structure.

**Rycina 3.** Morfologia proszku hydroksyapatytu: a) powiększenie  $100\times$ , b) powiększenie  $50\,000\times$   
**Figure 3.** Morphology of hydroxyapatite powder: a)  $100\times$  magnification, b)  $50\,000\times$  magnification



**Rycina 5.** Powierzchnia natryskanej plazmowo powłoki hydroksyapatytu z widocznymi mikropęknięciami przy powiększeniu 500×

**Figure 5.** Surface of plasma sprayed hydroxyapatite coating with visible microcracks in 500× magnification

Analiza zglądów HAP wykazuje dużą wewnętrzną porowatość.

W badaniach morfologicznych ujawniono deformację ziaren. W powłoce zidentyfikowano również obecność subtelnej struktury zwanej – jak wyżej wspomniano – kalafiorową. Pomiędzy lamelami natomiast zidentyfikowano mikropęknięcia.

Struktura lamelarna jest dość jednorodna i utrudnia jednoznaczne określenie różnic w poszczególnych czę-

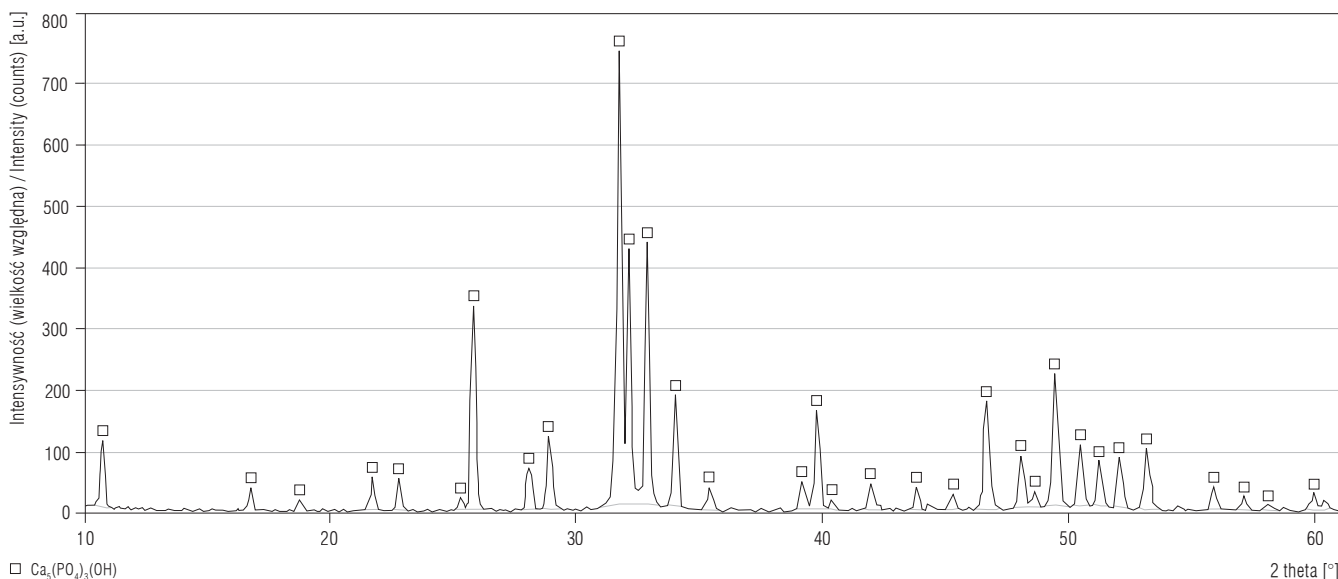
ściach zglądu powłoki mimo wyodrębnionych „jaśniejszych i ciemniejszych” miejsc (rycina 5) [27].

Kolejny etap prowadzonych badań, dotyczący powłoki HAP, polegał na określeniu geometrii uzyskanej powierzchni, którą przedstawia rycina 6. Analizę przeprowadzono, wykorzystując techniki interferometryczne [28]. Powierzchnia powłoki HAP charakteryzuje się chropowatością i jest dość typowa dla stosowanej metody. Związana jest ona nie tylko z samą techniką nakładania powłoki, ale również z wielkością ziaren. Różnica między uwypukłościami a wgłębieniami wynosi  $S_a = 19,3$  i jest zdeterminowana głównie geometrią ziaren.

Kolejny parametr geometrii powierzchni  $S_{sk}$  określa jej asymetrię i jest równy 0,69. Parametr przedstawia plateau topografii, która jest charakterystyczna dla „spłaszczonych” powierzchni. Współczynnik  $S_{ku} = 3$  informuje o koncentracji wyników wokół wartości średniej i tym samym zawiera informacje o różnicach w wymiarach ziaren. W badanym przypadku rozrzut ten jest wystarczająco wąski.

Analiza powłoki HAP wymagała także przeprowadzenia badań XRD (*X-ray powder diffraction*). Analizowano widma XRD dla ziaren HAP i powłoki uzyskanej metodą natrysku płomieniowego. Między widmami nie zidentyfikowano istotnych jakościowo różnic (rycina 6).

W końcowym etapie prac przeprowadzono podstawowe badania mechaniczne sprawdzanej powłoki (zbadano twardość i moduł Younga). W pomiarach wybrano siłę wciskającą wgłębnik o geometrii Berkovicha równą 5 mN. W tabeli 3 zamieszczono wartości kilku pomiarów twar-



**Rycina 6.** Dyfraktogram XRD dla hydroksyapatytu

**Figure 6.** Diffraction XRD (*X-ray powder diffraction*) for hydroxyapatite



**Tabela 3.** Wartości twardości i modułu Younga w analizie mechanicznej powłoki hydroksyapatytowej uzyskane w badaniach nanostesterem z węglńnikiem o geometrii Berkovicha na podstawie pomiarów przeprowadzonych w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej w czerwcu 2017 r.

**Table 3.** Values of hardness and Young's modulus in the analysis of mechanical properties of hydroxyapatite obtained in the study using the nano-tester Berkovich's equipped with a penetrator obtained in measurements conducted in the laboratory of the University of Technology in Kielce, June 2017

Pomiar Measurement	H [GPa] (M±SD = 0,17±0,12)	E [GPa] (M±SD = 7,40±2,60)
Seria pomiarowa / Measuring series 1		
pomiar / measurement 1	0,09	11,6
pomiar / measurement 2	0,08	3,8
pomiar / measurement 3	0,02	3,2
Seria pomiarowa / Measuring series 2		
pomiar / measurement 1	0,23	2,8
pomiar / measurement 2	0,38	14
pomiar / measurement 3	0,16	9,7
Seria pomiarowa / Measuring series 3		
pomiar / measurement 1	0,54	4,6
pomiar / measurement 2	0,033	2,4
pomiar / measurement 3	0,05	5,3
Seria pomiarowa / Measuring series 4		
pomiar / measurement 1	0,17	9,6
pomiar / measurement 2	0,32	10
pomiar / measurement 3	0,03	5,5
Seria pomiarowa / Measuring series 5		
pomiar / measurement 1	0,09	9,1
pomiar / measurement 2	0,21	8,5
pomiar / measurement 3	0,16	10,4

H – twardość, E – moduł Younga.

dości i modułu Younga. Chropowatość powłoki, jak również jej zglądu poprzecznego, odbiła się w wartości twardości i jej błędzie. Po przeprowadzeniu serii pomiarów uznano, że badana powłoka ma twardość równą 0,17 GP z błędem względnym 70%. Pomiar modułu Younga obarczone są również dużym, bo równym aż 35%, błędem. W wyniku niejednorodności powierzchni zglądu poprzecznego powłoki HAp otrzymano duży rozrzut wartości pomiarowych. Otrzymany moduł Younga dla badanej powłoki jest równy 7,4 GPa. Wielkości te są zgodne z wartościami zaprezentowanymi przez Abdullah i wsp. [30].

## WNIOSKI

Procedura otrzymania HAp umożliwiła uzyskanie proszku hydroksyapatytowego. Analiza wykazała, że

ziarna proszku były kuliste, a ich średnica wynosiła ok. 21 μm (rycina 4).

Przeprowadzone badania powierzchni ziaren proszku przy znacznym powiększeniu pokazały nanostrukturę kalafiorową. Struktura tego rodzaju była również obserwowana w wytworzonej powłoce na podłożu tytanowym [29]. Badania SEM wykazały typowe struktury powłok uzyskanych metodą natrysku plazmowego.

Zaobserwowano mikropęknięcia między lamelami stopionych i odkształconych ziaren proszku. Twardość i moduł Younga badanej powłoki jest zgodny z wynikami dostępnymi w literaturze [29], chociaż moduł Younga jest zaniżony w porównaniu z wartościami tablicowymi zaprezentowanymi w tabeli 1.

Badania XRD potwierdziły brak istotnych zmian fazowych ziaren, a powłoki z nich utworzone – moż-

liwość stosowania techniki natrysku plazmowego do wytwarzania powłok HAp (rycina 6).

Analiza geometrii powierzchni pokazała, że jest ona typową powłoką uzyskaną przy zastosowaniu techniki natryskiwania plazmowego.

Badanie pozwoliło określić właściwości fizykomechaniczne powłok hydroksyapatytowych otrzymywanych podczas natryskiwania plazmowego na podłożu tytanowe typu Ti-grade 2 (CP-Ti).

W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono możliwość zastosowania natrysku plazmowego do nakładania powłok HAp. Natryśniętą powłokę przebadano pod kątem właściwości fizykomechanicznych. Najistotniejszym parametrem badań była nanotwardość (twardość uzyskana dla kilku mN) i moduł Younga.

Kolejny etap badań powinien koncentrować się na analizie sił adhezji i kohezji powłoki HAp.

## PIŚMIENNICTWO

1. Błażewicz S., Stoch L.: Biomateriały. W: Nałęcz M. [red.]. Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003, ss. 107–109
2. Ratner B.D.: Surface properties and surface characterization of materials. W: Ratner B.D., Schoen F.J., Hoffman A.S., Lemons J.E. [red.]. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. Elsevier Academic Press, Amsterdam 2002, ss. 41–110
3. Puchała P., Kucharski G., Jaremczuk B., Monkos-Jaremczuk E.: Przegląd biomateriałów na podstawie piśmiennictwa. Chir. Stomatol. 2008;10:28–34
4. Budinski K.G., Budinski M.K.: Engineering materials: Properties and selection. Wyd. 9. Prentice Hall, New Jersey 2009, ss. 919–820
5. Williams D.F. [red.]: Definitions in biomaterials: Proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials; 3–5 marca 1986; Chester, England. Elsevier, Amsterdam 1987, s. 24
6. Zhao G.H., Aune R.E., Espallargas N.: Tribocorrosion studies of metallic biomaterials: The effect of plasma nitriding and DLC surface modifications. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2016;63:100–114, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.06.014>
7. Choubey A., Balasubramaniam R., Basu B.: Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment. J. Alloys Compd. 2004;381:289–290, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.096>
8. Lütjering G., Williams J.C.: Titanium. Springer, Berlin 2007, ss. 74–76
9. Sittig C., Textor M., Spencer N.D., Wieland M., Vallotton P.H.: Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999;10:35–46, <https://doi.org/10.1023/A:1008840026907>
10. Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.: Biomedical applications of titanium and its alloys. J. Miner. Met. Mater. Soc. 2008;60(3):49–69, <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>
11. Choroszyński M., Choroszyński M.R., Skrzypek S.J.: Biomaterials for hip implants – Important considerations relating to the choice of materials. Bio-Algorithms Med-Sys. 2017;13(3):133–145
12. Furlong R., Osborn J.F.: Hip prostheses. An overview of hydroxy-apatite ceramic coated implants. Med. Appl. Med. 1989;5:8–19
13. Mbarki M., Sharrock P., Fiallo M., ElFeki H.: Hydroxyapatite bioceramic with large porosity. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. 2017;76:985–990, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.097>
14. Szczeń A., Holysz L., Chibowski E.: Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. Adv. Colloid Interface Sci. 2017;249:321–330, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>
15. Best S.M., Porter A.E., Thian E.S., Huang J.: Bioceramics: Past, present and for the future. J. Eur. Ceram. Soc. 2007; 28(7):1320–1323
16. Pham T.T.T., Nguyen T.P., Pham T.M., Vu T.P., Tran F.L., Tañi H. i wsp.: Advances in natural sciences. J. Nanosci. Nanotechnol. 2017;8(3):17–21
17. Rey C., Combes C., Drouet C., Glimcher M.J.: Bone mineral: Update on chemical composition and structure. Osteoporos. Int. 2013;20(6):1013–1021, <https://doi.org/10.1007/s00198-009-0860-y>
18. Koch C.F., Johnson S., Kumar D., Jelinek M., Chrisey D.B., Doraiswamy A. i wsp.: Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. 2007; 27:484–494, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.025>
19. Šupová M.: Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. Ceram. Int. 2015;41(8):9203–9231, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
20. Eraković E., Janković A., Ristoscu C., Duta L., Serban N., Visan A. i wsp.: Antifungal activity of Ag: Hydroxyapatite thin films synthesized by pulsed laser deposition on Ti and Ti modified by TiO<sub>2</sub> nanotubes substrates. Appl. Surf. Sci. 2014;293:37–45, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.029>
21. Chen F., Lam W.M., Lin C.J., Qiu C.X., Wu Z.H., Luk K.D. i wsp.: Biocompatibility of electrophoretical deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on roughen titanium

- surface: *In vitro* evaluation using mesenchymal stem cells. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2006;82(1):183–191, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30720>
22. Bastan F.E., Erdogan G., Moskalewicz T., Ustel F.: Spray drying of hydroxyapatite powders: The effect of spray drying parameters and heat treatment on the particle size and morphology. *J. Alloys Compd.* 2017;724:586–596, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.116>
23. Pawlowski L.: The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons, Great Britain 2008, ss. 127–129, <https://doi.org/10.1002/9780470754085>
24. Raelison R.N., Verdy C., Liao H.: Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Mater. Des.* 2017;133(5):266–287, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067>
25. Bezzi G., Celotti G., Landi E., La Torretta T.M.G., Sopyan I., Tampieri A.: A novel sol–gel technique for hydroxyapatite preparation. *Mater. Chem. Phys.* 2003;78:816–824, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00392-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00392-9)
26. Ferraz M.P., Monteiro F.J., Manuel C.M.: Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies. *J. Appl. Biomater. Biomech.* 2004;2:74–80
27. Sopyan I., Singh R., Hamdi M.: Synthesis of nano sized hydroxyapatite powder using sol-gel technique and its conversion to dense and porous bodies. *Indian J. Chem.* 2008; 47:1626–1631
28. Vilotijević M., Marković P., Zec S., Marinković S., Jokanović V.: Hydroxyapatite coatings prepared by a high power laminar plasma jet. *J. Mater. Process. Technol.* 2011;211: 996–1004, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.12.018>
29. Adamczak S., Janecki D., Stępień K.: Cylindricity measurement by the V-block method. *Theor. Pract. Probl. Meas.* 2011;44(1):164–173
30. Noorakma A.C.W., Zuhailawati H., Aishvaraya V., Dhindaw B.K.: Hydroxyapatite – Coated magnesium-based biodegradable alloy: Cold spray deposition and simulated body fluid studies. *J. Mater. Eng. Perform* 2013;22(10): 2997–3004, <https://doi.org/10.1007/s11665013-0589-9>