



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Greta Briedytė

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**KALCIO HIDROKSIAPATITO DANGŲ ANT SILICIO IR TITANO
PADĖKLŲ SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ METODU**

Darbo vadovas

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____

Registracijos Nr. _____

Vilnius, 2022



VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Greta Briedytė

Chemistry
Master thesis

**SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROXYAPATITE COATINGS ON
SILICON AND TITANIUM SUBSTRATES BY SOL-GEL METHOD**

Scientific adviser
Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva

(permission to defend, date, signature)

Date of submission _____
Registration No. _____

Vilnius 2022

TURINYS

PAGRINDINIŲ SIMBOLIŲ IR SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	5
ĮVADAS	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	7
1.1. Kaulo struktūra	7
1.2. Kalcio hidroksiapatitas	8
1.3. Biokeramika.....	11
1.4. Implantai ir implantų medžiagos	12
1.4.1. Titanas ir jo lydiniai.....	12
1.5. Metalų korozija ir metalų korozinių pažeidimų tipai	13
1.6. Dangų gavimo būdai.....	14
1.6.1. Sukimo dengimo metodas	18
1.6.2. Įmerkimo metodas	19
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	20
2.1. Medžiagos ir reagentai	20
2.2. Kalcio hidroksiapatito sintezės ir dangų formavimo metodai	20
2.2.1. Padėklų paruošimas.....	21
2.2.2. Sukimo dengimo metodai	22
2.3. Struktūrinė dangų analizė.....	22
2.3.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė.....	22
2.3.2. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimas (SEM).....	23
2.3.3. Mikroskopo nuotraukos	23
2.3.4. Ramano spektroskopija	23
2.3.5. FTIR	23
2.3.6. Bekontaktis 3D profilometras	24
2.3.7. Elektrocheminiai tyrimai.....	24
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1. Kalcio hidroksiapatito plonų sluoksnių ant silicio padėklo sintezė zolių-gelių metodu	26
3.1.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė.....	26
3.1.2. Ramano spektroskopija.....	28
3.1.3. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM).....	31
3.2. Kalcio hidroksiapatito plonų sluoksnių ant titano padėklo sintezė zolių-gelių metodu .	32
3.2.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė.....	32
3.2.2. Ramano spektroskopija.....	35

3.2.3. FTIR.....	37
3.2.4. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM).....	38
3.2.5. Mikroskopija.....	40
3.2.6. Dangų paviršiaus morfologija.....	41
3.2.7. Titano padėklo padengto CHAp dangomis elektrocheminiai tyrimai	44
IŠVADOS	47
SANTRAUKA	48
SUMMARY	49
LITERATŪRA	50

PAGRINDINIŲ SIMBOLIŲ IR SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

Ag/AgCl	Sidabro chloridinis elektrodas
ALD	Atominių sluoksnių nusodinimo technologija
CHAp	Kalcio hidroksiapatitas
RSD	Rentgeno spindulių difrakcija
SEM	Skenuojanti elektroninė mikroskopija
b_a, b_k	Anodinė ir Katodinė Tafelio konstantos
E_{ocp}	Atviros grandinės potencialas
E_{kor}	Korozijos potencialas
j_{kor}	Korozijos srovės tankis
t	Laikas

IVADAS

Nuolatos siekiant geresnės gyvenimo kokybės, keičiantis gyvenimo stiliui bei senstant žmonių populiacijai atsiranda ir kokybiškesnės sveikatos priežiūros poreikis. Kyla didesnis poreikis kaulų implantams, kaulų implantų dalims bei dantų implantams. Dažniausiai ortopediniai implantai reikalingi stubure patirtoms traumoms, kitų nelaimingų atsitikimų metu bei dėl atsiradusio ankstyvo kaulų susidėvėjimo. Implantų medžiagos privalo būti biologiškai suderinamos, o šis biologinis suderinamumas apibūdinamas kaip medžiagos gebėjimas nesukelti stiprios ir neigiamos organizmo reakcijos. Medžiaga privalo būti nekenksminga gyvam organizmui, privalo nesukelti alerginių reakcijų bei nekeisti savo savybių laikui kintant.

Daugelio biomedžiagų tyrimai atskleidė, jog kalcio fosfatai naudojami kietųjų audinių atstatymui daugiau nei šešis dešimtmečius. Būtent kalcio hidroksiapatitas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (*CHAp*) buvo pagrindinė medžiaga, naudojama ortopedijoje ir odontologijoje [1, 2]. Pagrindiniai kaulų komponentai, veikiantys jo mechaninį stiprumą, yra kalcio hidroksiapatitas (*CHAp*) ir I tipo kolagenas. *CHAp* kristalai, kaip biologiškai aktyvi keramika, dengia 65–70 % kaulo masės. Į kolageno tinklą įsiterpę kalcio hidroksiapatito kristalai sudaro sudėtinę struktūrą nano-skalėje. Be to, kaule *CHAp* kristalai yra maždaug 40–60 nm ilgio, 20 nm pločio ir 1,5–5 nm storio [3, 4]. Toks įvairus kalcio hidroksiapatito kristalų dydžių ir formų išdėstymas palaiko kaulinio audinio struktūrinį stabilumą bei kietumą [5, 6].

CHAp dangos ant skirtingų metalų plačiai naudojamos ortopedijoje ir odontologijoje. Naudojama daug skirtingų *CHAp* sintezės metodų, o skirtingais metodais susintetintas kalcio hidroksiapatitas turi skirtingą paviršiaus morfologiją ir chemines bei fizikines savybes. Siekiant pagaminti žmogaus fiziologinėms sąlygoms atsparesnę dangą, ieškoma įvairių naujų metodų kuriant *CHAp* dangas. Metalas, padengtas kalcio hidroksiapatitu, pasižymi geresniu biosuderinamumu, osteopralaidumu, osteointegracija ir biologiniu suaugimu su aplink esančiais organizmo audiniais. Grynas *CHAp* yra gana trapi medžiaga ir nevisiškai tinkama naudoti kaip dirbtinis kietųjų audinių pakaitalas, turi mažą rezorbcijos greitį ir mechaninį patvarumą, dėl kurio organizme gali atsirasti įvairios komplikacijos. Taip pat, metalų implantai privalo turėti biologiškai aktyvų paviršių, tinkamą cheminę sudėtį ir šiurkštumą, kad galėtų sąveikauti su organizme esančiomis ląstelėmis ir baltymais. Todėl *CHAp* dangomis dengti metalų implantai pasižymi daug geresniu biosuderinamumu nei su nepadengtais metalų implantais.

Šio magistro baigiamojo darbo tikslas buvo žematemperatūriniu vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti kalcio hidroksiapatito dangas ant titano ir silicio padėklų. *CHAp* vandeniniu zolių-gelių metodu suformuotų dangų sintezė yra nauja mokslinių tyrimų sritis, kadangi didesnis dėmesys šiuo metu yra skiriamas *CHAp* miltelių sintezei. Šiam tikslui įgyvendinti iškelti pagrindiniai **uždaviniai**:

1. Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti kalcio hidroksiapatito sluoksnius ant silicio ir titano padėklų sukimo dengimo metodais.
2. Nustatyti suformuotų dangų kristalinę sudėtį, paviršiaus funkcines grupes ir įvertinti dangų morfologiją.
3. Įvertinti sukimo dengimo metodu suformuotų *CHAp* dangų ant titano padėklo korozines savybes elektrocheminiais metodais

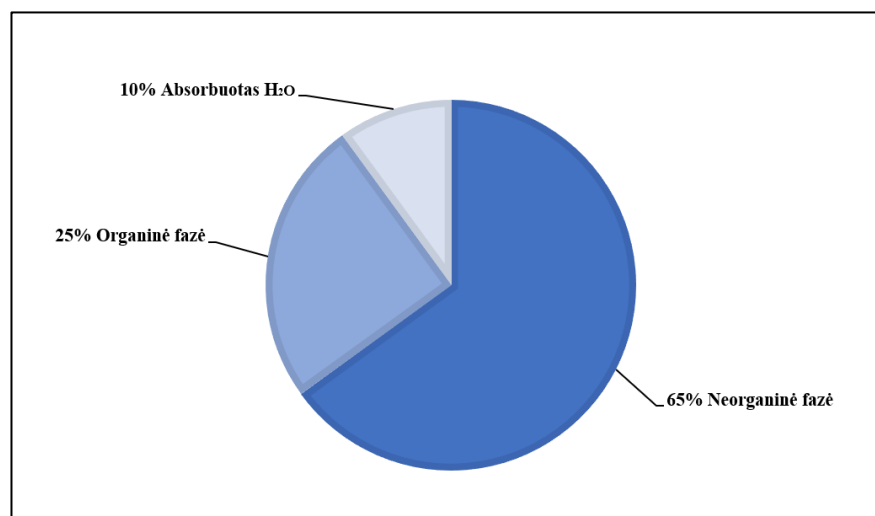
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kaulo struktūra

Žmonės gimsta turėdami 270 kaulų, tačiau suaugus šis skaičius sumažėja iki 206. Vamzdinis kaulas yra sudarytas iš antkaulio, kaulinio audinio ir kaulų čiulpų. Kauliniame audinyje jo elastingą karkasą suformuoja baltymai, kurių didžiąją dalį sudaro I tipo kolagenas ir mineralinės medžiagos, kurios užpildo kaule esančias ertmes. Kauliniame audinyje taip pat yra ir kaulinių ląstelių: osteocitų, osteoklastų ir osteoblastų, o pats kaulinis audinys atlieka tris pagrindines funkcijas [7, 8]:

1. **Mechanines** – palaiko ir saugo gyvybiškai svarbius organus bei nervų sistemą. Kaulai leidžia perkelti jėgą iš vienos kūno dalies į kitą. Mechaninis standumas bei mažas elastingumas sumažina įtampą kauliniame audinyje, o dėka kaulo lankstumo yra amortizuojami smūgiai bei sumažinama lūžių rizika.
2. **Metaboles** – kaulinis audinys yra dinamiškas audinys, nuolat atsinaujinantis, veikiamas mechaninių įtempių. Šiame audinyje sukauptos kalcio jonų atsargos. Taigi kaulas dalyvauja organizmo mineralų jonų homeostazėje.
3. **Kraujodaros** – kaulo čiulpai, esantys kauliniame audinyje, yra atsakingi už visų trijų tipų kraujo ląstelių gamybą.

Kaulas yra sudėtinė medžiaga, susidedanti iš mineralinių ir organinių elementų, kuri sudaro atitinkamai 25 % ir 65 % kaulinio audinio masės procentų, o likusius 10 % sudaro vanduo (*1 pav.*) [9]. Neorganinę kaulinio audinio dalį sudaro didelis kiekis Ca ir P, kurie suformuoja hidroksiapatito ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kristalus, kurie yra išsidėstę šalia kolageno skaidulų. Taip pat randamas nedidelis kiekis Mg, Na, K, Cu, Mn, Zn bei mineralizuotų neorganinių fazių, tokių kaip chlorapatitas (*ClAp*), fluorapatitas (*FAp*), natrio bei magnio turintys apatitai. Neorganinė fazė leidžia kaului turėti didelį standumą bei mechaninį stiprumą (*1 lentelė*).



1 pav. Cheminė žmogaus kaulo sudėtis.

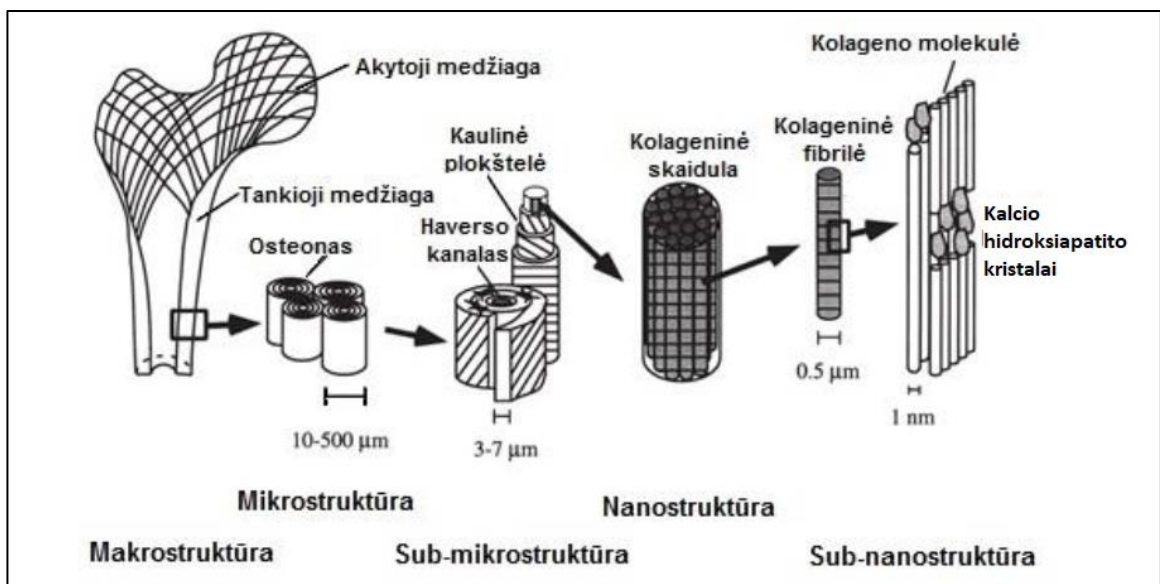
1 lentelė. Kalcio hidroksiapatito mechaniniai parametrai [10].

Tankis, g/cm ³	Elastinis modulis, GPa	Gniuždymo jėga, MPa	Tempimo jėga, MPa	Lenkimo jėga, MPa
3,05 - 3,15	80-120	300-900	40-200	100-120

Organinę fazę daugiausia sudaro I tipo kolagenas (apie 90 %), kurio skaidulos reguliuoja CHAp kristalų susidarymą ir jų erdvinę orientaciją, bei nedideli kiekiai III ir IV tipo kolageno, kurie reguliuoja kolageno fibrilių skersmenį. Likę 10 % yra baltymai, tokie kaip glikoproteinai, proteoglikanai, osteopontinas, osteokalcinas ir kt. [11, 12].

1.2. Kalcio hidroksiapatitas

Kalcio hidroksiapatitas (CHAp), taip pat dar žinomas kaip kalcio hidroksilapatitas, yra Ca-P keramika, kurios formulė $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (2 lentelė). Tai viena iš kauliniame audinyje randamų medžiagų, dalyvaujančių kaulo augime ir pasižyminti puikiu biosuderinamumu. CHAp kristalai orientuoti išilgai kolageno pluoštų, prisideda prie pačio kaulo tvirtumo (2 pav.). Kalcio hidroksiapatitas, kaip biomedžiaga, turi daug pranašumų, pasižymi stipriomis osteopralaidžiomis savybėmis, todėl yra ypač patraukli medžiaga biomedicinos srityje [13]. Kalcio hidroksiapatite Ca:P santykis yra 1,67 (5:3), tačiau šis Ca:P santykis kauliniame audinyje iš tikrųjų svyruoja nuo 1,37 iki 1,87, o tai rodo, kad kaulų mineralų sudėtyje gali būti kitų papildomų jonų, tokių kaip stroncis, cinkas bei karbonatas.



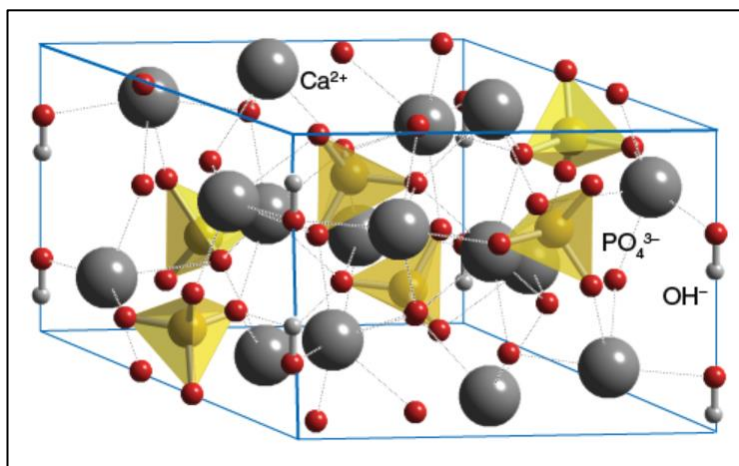
2 pav. Kaulo struktūra.

2 lentelė. Kalcio hidroksiapatito savybės.

Formulė	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Molekulinė masė	100,8 mol/g
Kristalinė struktūra	Heksagoninė
Erdvinė grupė	$P6_3/m$
Kristalografiniai parametrai (Å)	$a=b=9,423; c=6,875$
Tankis	3,16 g/cm ³

CHAp iš dalies rezorbuojasi kūno skysčiuose, o pati rezorbcija priklauso nuo medžiagos kristališkumo. Panardinus CHAp į balansinį druskų tirpalą, kuris imituoja žmogaus kūno skysčių terpę, buvo pastebėtas reikšmingas OH⁻ grupių praradimas ir amorfinės Ca-P medžiagos sumažėjimas dangoje [14]. Tyrimuose pastebėta, kad kaulinio audinio augimas vyksta greičiau, kai dangoje yra didesnis amorfinės fazės kiekis dėl greitesnio pradinio tirpimo [15].

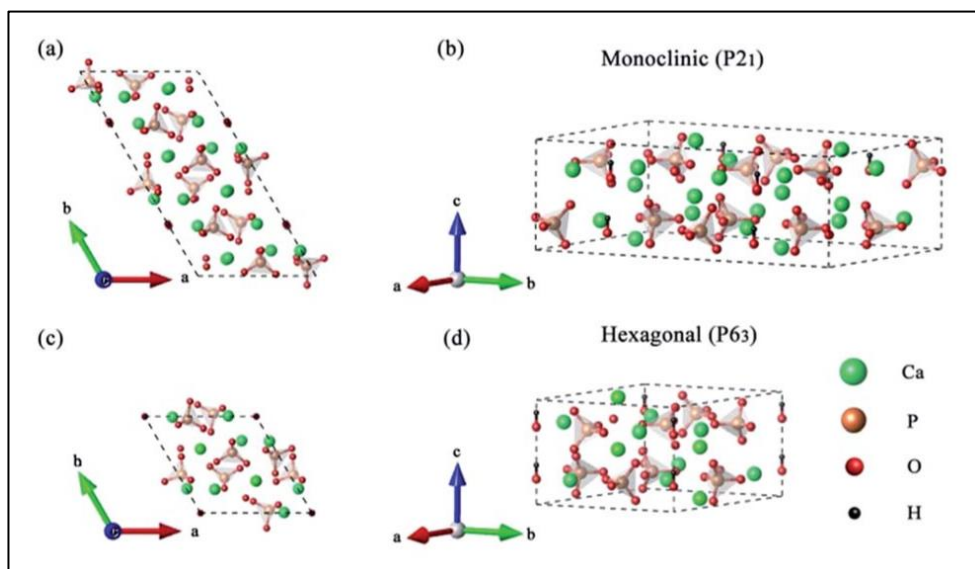
CHAp (3 pav.) yra trapi medžiaga ir nevisiškai tinkama naudoti kaip dirbtinis kietųjų audinių pakaitalas, todėl dažnai jis yra derinamas su kitomis medžiagomis (pvz., kolagenu, stronciu ar titanu), kurios pagerina bioimplanto savybes, tokias kaip lankstumas ir kietumas.



3 pav. Kalcio hidroksiapatito (CHAp) gardelės struktūra [16].

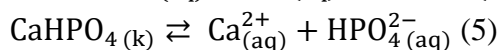
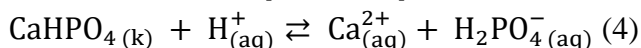
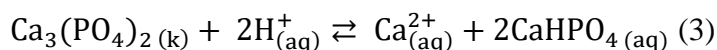
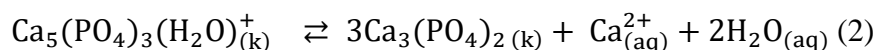
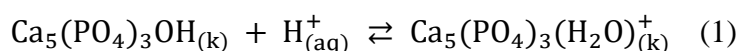
Kalcio hidroksiapatitą galima gauti keliais būdais – natūraliu bei cheminiu. Pirmuoju būdu šią medžiagą galima išgauti iš žinduolių kaulų arba koralų. Dauguma natūralių kalcio fosfatų gali būti randami kaip mažos polikristalinės struktūros. Verta paminėti, jog dideli kristalai yra gana reti [17]. Palyginti su sintetiniu kalcio hidroksiapatitu, natūralus CHAp yra nestechiometrinis, nes jame yra tokių mikroelementų kaip Na⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, K⁺, Si²⁺, Ba²⁺, F⁻ ir CO₃²⁻ [18, 19]. Kaip jau minėta anksčiau, CHAp taip pat gali būti pagamintas sintetiniu būdu. Nors ir yra sukurta daug CHAp sintezės metodų, tokių kaip zolių-gelių, elektrocheminio nusodinimo ir kt., tačiau specifinių savybių turinčio kalcio hidroksiapatito paruošimas vis dar išlieka sudėtingas, kadangi CHAp sintezės metu gali susidaryti toksiški tarpiniai produktai [20]. Todėl šiuo metu vis dar vyksta naujų CHAp sintezės parametrų tyrimai.

Naujausi tyrimai įrodė, jog kalcio hidroksiapatitas gali egzistuoti ir monoklininės formos. Ši forma kambario temperatūroje yra termodinamiškai stabiliausia, o pagrindinis skirtumas tarp monoklininės ir heksagoninės formos yra OH⁻ grupių orientacijos (4 pav.). Heksagoninėje formoje CHAp dvi gretimos hidroksilo grupės yra nukreiptos priešinga kryptimi, o monoklininėje formoje visos OH⁻ grupės turi tą pačią kryptį tame pačiame stulpelyje, o tarp stulpelių – priešingą [21]. Nors struktūriniai skirtumai tarp monoklininio ir heksagoninio CHAp yra maži, tačiau jų pakanka, kad tai stipriai paveiktų kai kurias CHAp fizikines ir chemines savybes. Kadangi monoklininis CHAp yra struktūriškai labiau stochiometrinis nei heksagoninis CHAp, manoma, kad dėl to medžiagos tirpumo difuzijos kinetikos bus gana skirtingos. Be to, dėl šių struktūrinių skirtumų CHAp dielektrinės savybės labai skiriasi. Todėl žinios apie monoklininės CHAp fazės atsiradimą ir sintezę yra ypač svarbios norint suprasti kalcio hidroksiapatito susidarymo mechanizmus ir perspektyvius taikymus kaulų remodeliavime bei tobulinime [22].



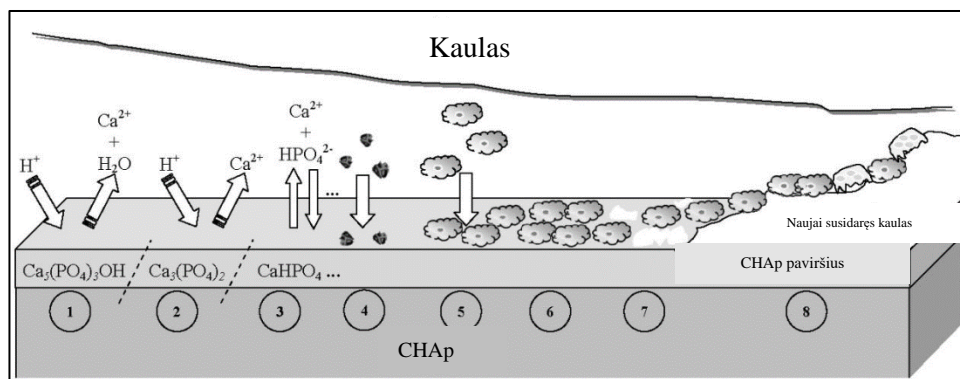
4 pav. Heksagoninė ir monoklininė CHAp kristalinės formos [23].

Kaip ir minėta, kalcio hidroksiapatitas yra svarbus neorganinis žmogaus ir kitų stuburinių kaulų bei dantų komponentas. Dėl biologinio suderinamumo su gyvais audiniais, CHAp kartu su kitomis medžiagomis, tokiomis kaip įvairūs biostiklai, anglies nanostruktūros ir kt., yra žinomas kaip biokeramika. Ši biokeramika atspari mikrobu atakai ir pH pokyčiams [24]. Norint apibūdinti CHAp pagrindu pagamintos biokeramikos ir kaulinio audinio sąveiką, buvo pasiūlytas modelis (5 pav.) [25]. Šiame modelyje yra siūloma keletas pradinių žingsnių (1–3 žingsniai), kurie vyksta prieš atsirandant hidroksiapatito ir biologinių skysčių pusiausvyrai. Implantuojant hidroksiapatitą į kūną iš pradžių yra sukeliama medžiagos tirpinimas, pavaizduotas 1–5 reakcijose:



Praėjus tam tikram laikui, tarp modifikuoto hidroksiapatito paviršiaus ir biologinių skysčių atsiranda pusiausvyra ir ant paviršiaus susidaro kalcio vandenilio fosfatas ($CaHPO_4$). Tuomet implantas yra integruojamas į audinį (4–8 žingsniai), pvz., baltymų adsorbicija ir ląstelių adhezija. Detalesnis mechanizmas susideda iš 5 pav. pavaizduotų 8 žingsnių:

- 1 ir 2 – Hidroksiapatito paviršiaus tirpinimas;
- 3 – Pusiausvyros tarp fiziologinių skysčių ir modifikuoto hidroksiapatito paviršiaus pasiekimas;
- 4 – Baltymų ir organinių medžiagų adsorbicija;
- 5 ir 6 – Ląstelių adhezija ir proliferacija;
- 7 – Naujo kaulo formavimosi pradžia;
- 8 – Naujo kaulo susiformavimas.



5 pav. Scheminė diagrama, vaizduojanti reiškinius, atsirandančius CHAp paviršiuje po implantacijos [25].

Nepaisant neabejotinų CHAp pagrindu pagamintos biokeramikos pranašumų, yra ir įvairių trūkumų, ribojančių jų pritaikymą, pavyzdžiui, rezorbcijos greitis *in vivo* ir CHAp mechaninės savybės.

1.3. Biokeramika

Biokeramika – tai yra keraminės medžiagos, kurios pasižymi biosuderinamumu ir yra plačiai naudojamos įvairiose medicinos srityse. Biosuderinamumas – tai medžiagų savybė atlikti atitinkamą funkciją organizme be priimančio organizmo atmetimo reakcijos, nesukeliant jokių nepageidaujamų vietinių ar somatinių poveikių žmogaus kūne [26, 27]. Biokeraminei medžiagai yra keliami reikalavimai, tokie kaip tvirtumas, atsparumas trupėjimui, siekiant atkartoti kaulinio audinio mechanines savybes, inertiškumas bei biosuderinamumas, o tai reiškia, jog organizmas supranta šią medžiagą kaip savo dalį ir organizme vyksta sinergija. Biokeramika yra naudojama ortopedijoje, kaulinių defektų rekonstrukcinėje chirurgijoje bei odontologijoje (*dantų protezavimas, karieso gydymas ir kt.*) [28, 29] Biokeramika medicinoje gali būti naudojama įvairiomis formomis, pavyzdžiui, karkasai, milteliai, granulės, nanodalelės, injekciniai cementai ir kt. Biokeraminės medžiagos skirstomos į 3 tipus:

1. Inertines – šios keramikos, kontaktuodamos su biologiniais audiniais ir aplink juos supančiais skysčiais, išlaiko savo cheminį ir fazinį stabilumą. Šios savybės yra svarbios implantų gamyboje, kadangi nuo jų priklauso bioimplanto mechaninis stabilumas bei ilgaamžiškumas.
2. Bioaktyvias – šios keramikos išskiria biologiškai aktyvius jonus sąlytyje su gyvaisiais audiniais. Toks aktyvumas skatina audinių mineralizaciją bei veikia antimikrobiškai.
3. Biodegraduojančias – tai medžiagos, kurios dalinai arba pilnai tirpsta fiziologiniuose skysčiuose bei stimuliuoja naujo kaulinio audinio formavimąsi.

1.4. Implantai ir implantų medžiagos

Medicina siekia regeneruoti pažeistus kietuosius audinius, naudojant rezorbuojančius karkasus, o ne juos pakeičiant. Deja, tai ne visada įmanoma. Implantai dažniausiai yra naudojami, kai kaulinį audinį reikia pakeisti dėl įvairių problemų, tokių kaip osteoporozė, vėžys ar lūžiai. Dauguma implantų (apie 70–80 %) yra pagaminti iš metalų, tačiau tik nedaugelis jų tinka ilgalaikiam naudojimui. Medicinoje naudojami metaliniai implantai privalo pasižymėti geromis mechaninėmis savybėmis ir biologiniu suderinamumu. Dažniausiai metalų implantai yra gaminami iš nerūdijančio plieno, kobalto-chromo lydinių ir titano lydinių. Taurieji metalai, tokie kaip auksas, sidabras ir platinos lydiniai, plačiai naudojami odontologijoje [30, 31, 32].

Ortopedinio implanto vienas iš tinkamumo kriterijų privalo būti tvirtas kaulo ryšys su implanto paviršiumi. Šis biologinis suderinamumas apibūdinamas kaip medžiagos gebėjimas nesukelti stiprios neigiamos organizmo reakcijos [33, 34]. Biosuderinamumas yra ypač svarbus, kadangi implanto sudėtis, bei jo kiekis gali sukelti uždegiminę reakciją. Komplikacijos dažnu atveju atsiranda vykstant implanto lūžiui, susidevėjimui ar vykstant korozijai. Įprastai nėra žinomas implanto suderinamumas, kol nėra atlikti klinikiniai eksperimentai.

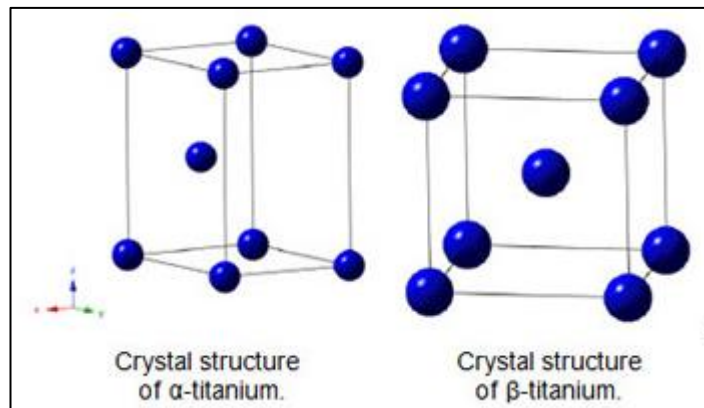
Taip pat svarbios yra cheminės ir mechaninės implanto savybės, paviršiaus morfologija, atsparumas korozijai. Šiuo metu geriausios turimos kaulų pakaitalų medžiagos yra titano ir kalcio fosfato keramika. Titanas ir jo lydiniai daugiausia naudojami dėl jų stiprumo, o plonas oksidų sluoksnis, natūraliai susidarantis ant jų paviršiaus, veikia kaip pasyvus apsauginis barjeras, suteikiantis šiam metalui patvarumo. Kalcio fosfato dangos turi labai gerą biosuderinamumą ir gebėjimą susijungti su kaulu (*osteointegracija*).

1.4.1. Titanas ir jo lydiniai

Klinikiniai titano (*Ti*) tyrimai atliekami nuo 1965 m., kai Ödman ir kt. sukūrė titaninį dantų implantą ir pristatė osteointegracijos koncepciją [35]. Nuo tada gryni titano ir titano lydiniai dažniausiai naudojami medicinoje: ortopediniuose ir dantų implantuose.

Palyginti su kitomis metalinėmis biomedžiagomis, tokiomis kaip nerūdijantis plienas, *Ti* lydiniai turi mažesnę Jungo modulį, geresnę biologinį suderinamumą ir atsparumą korozijai. Šios savybės vis skatina naujų ortopedinių *Ti* lydinių tobulinimą ir pritaikymą medicinos srityje. Titanas yra gana gerai biologiškai suderinamas, kadangi yra beveik biologiškai inertiškas ir gerai toleruojamas žmogaus organizme. Be to, titano savybėms įtakos turi jo struktūra. Titanas turi dvi

alotropines struktūras: heksagoninę (α fazė) ir kubinę (β fazė) (6 pav.). Kambario temperatūroje titanas linkęs būti α fazėje ir pereiti į β fazę, kai temperatūra viršija 883 °C [36].



6 pav. Titano kristalinė struktūra [36].

Gryno titano stiprumas yra kiek silpnesnis nei yra reikalaujama medicininiams implantams. Siekiant pagerinti šią savybę, titano lydiniai yra legiruojami įvairių tipų ir kiekių elementais, tokiais kaip aliuminis, molibdenas, vanadis, niobis, tantalas, manganas, geležis, chromas, kobaltas, nikelis ir varis. Populiariausi yra TiAlV ir TiAlNb lydiniai. Kiekvienas iš šių elementų turi skirtingą įtaką titano lydinių pereinamajai temperatūrai. Tie, kurie padidina pereinamąją temperatūrą, pavyzdžiui, aliuminis, yra identifikuojami kaip α stabilizuojantys elementai, o tie, kurie temperatūrą mažina, pavyzdžiui, vanadis, vadinami β stabilizuojančiais elementais. Atitinkamai, lydiniai skirstomi į tris pagrindinius tipus (α , β ir $\alpha+\beta$ lydiniai), atsižvelgiant į jų pereinamąją temperatūrą [37]. Taip pat, ant metalo paviršiaus susidarantis titano dioksido (TiO_2) sluoksnis daro titaną ir jo lydinius labai atsparius korozijai. Tačiau dėl trinties, ši apsauginė plėvelė greitai nusitrina ir metalinis implantas patenka į metalui agresyvią žmogaus organizmo aplinką.

1.5. Metalų korozija ir metalų korozinių pažeidimų tipai

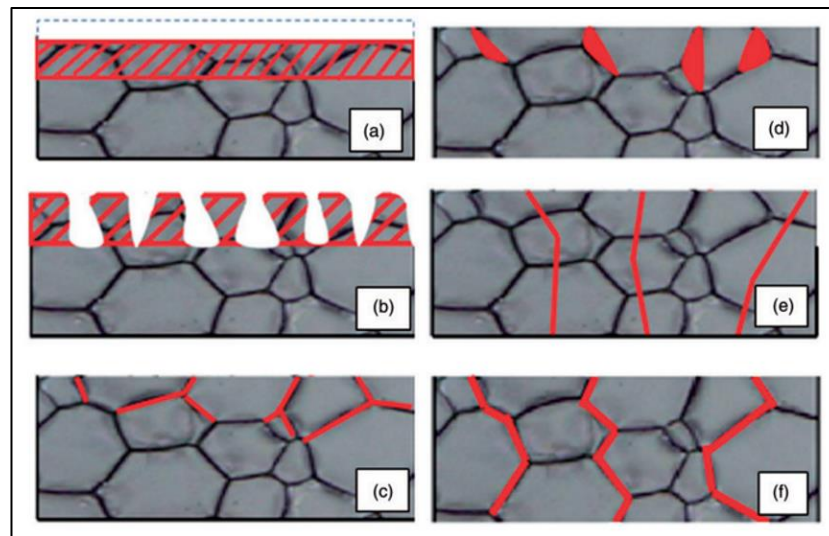
Metalų korozija – tai savaime vykstantis metalų irimas, vykstantis dėl metalų ir aplinkos cheminės ir elektrocheminės sąveikos. Korozija yra metalo oksidacija ($M^0 - n e^- \rightarrow M^{n+}$). Šis procesas yra skirstomas į cheminę ir elektrocheminę koroziją. Dėl vykstančios metalų korozijos yra patiriami dideli nuostoliai, todėl nuolatos ieškoma naujų būdų kaip ją sumažinti ar net eliminuoti. Svarbu paminėti, kad šiame procese yra svarbus korozijos greičio parametras, kuris priklauso nuo metalo paviršiaus būklės, struktūros, temperatūros, cheminės sudėties, metalų mechaninių įtempimų ir kitų aplinkos veiksnių.

Cheminė metalų korozija vyksta tokioje aplinkoje, kuri yra nelaidi elektros srovei, pavyzdžiui, kai metalas reaguoja su aplinkoje esančiomis dujomis (O_2 , CO_2 , kuro degimo produktais ir kt.) ar elektrai nelaidžiais skysčiais (*spiritu, angliavandeniliais, skystu kuru*).

Elektrocheminė korozija vyksta, kai metalas kontaktuoja su elektrai laidžiu skysčiu (*šarmų, rūgščių, druskų vandeniniai tirpalai, jūros vanduo, gėlas vanduo su jame ištirpusiomis medžiagomis ir kt.*), o metalo paviršiuje susidaro korozinės galvaninės poros, taip pat vadinamos koroziniais galvaniniais elementais. Pagrindė jų susidarymą lemia metale esančios priemaišos, pažeisti oksidiniai

sluoksniai, metalo ir aplinkos nevienalytiškumas, temperatūra ir kt. [38]. Pagrindiniai korozijos tipai (7 pav.):

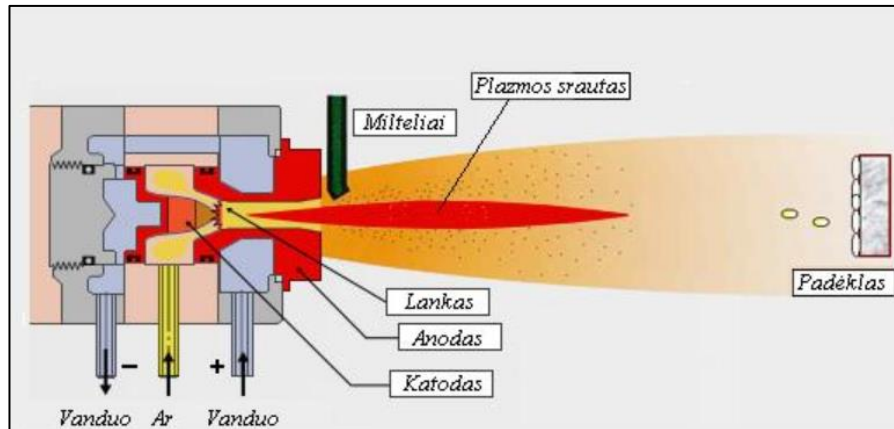
- ištisinė korozija,
- pitingo (židininė) korozija,
- popaviršinė korozija,
- selektyvi korozija,
- įtempties korozija kristaluose,
- tarpkristalinė korozija.



7 pav. Pagrindiniai korozijos tipai: a – ištisinė korozija; b – pitingo (židininė) korozija; c – popaviršinė korozija; d – selektyvi korozija; e – įtempties korozija kristaluose; f – tarpkristalinė korozija [39].

1.6. Dangų gavimo būdai

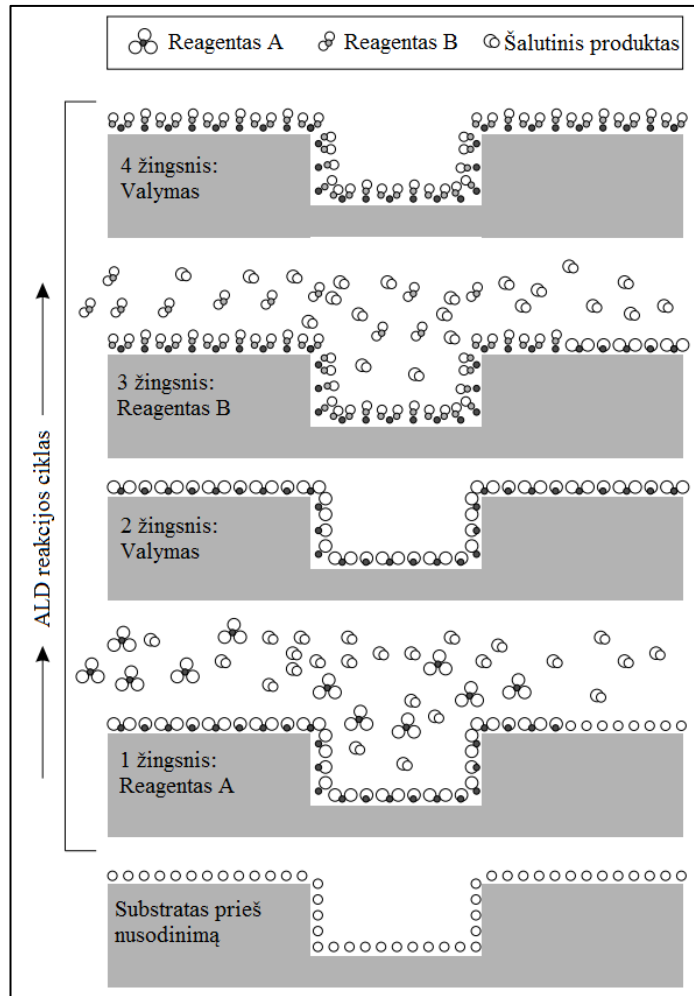
Paplitęs keramikinės dangos nusodinimas plazminiu purškimo metodu (8 pav.). Metodus taikomas norint suteikti paviršiams tokias savybes, kaip atsparumas karščiui, atmosferinei korozijai bei nusidėvėjimui. Plazminio purškimo metu galima gauti mažai porėtas dangas, o pats purškimo procesas trunka trumpą laiką. Metodus reikalauja, kad metalinis implanto paviršius būtų šiurkštus, kadangi tokiu atveju bus geresnis sukibimas su purškiamu CHAp. Formuojant CHAp ar kitas dangas, milteliai yra įpurškiami į ištekiančios plazmos srautą, kuriame jie įgauna nuo 50 iki 600 m/s greitį ir didele jėga smūgiuoja į padėklą, prie jo prilipdami ir formuodami norimą dangą. Šių gautų dangų savybės priklauso nuo plazmotrono konstrukcijos, galios, miltelių įpurškimo vietos, plazmai formuoti naudojamų dujų rūšies ir padėklo temperatūros [40]. Verta paminėti, jog purškimo greičio svyravimai bei purškimo temperatūra plazmos sraute, dėl lanko dinamikos plazmotrono viduje, gali neišlydyti purškiamų dalelių, todėl yra sumažinamas purškimo proceso efektyvumas bei suformuotos dangos kokybė. Tai yra susiję su elektrinio lanko dėmės judėjimu plazmotrono anodo sienelėmis [41].



8 pav. Plazminio purškimo prietaiso mechanizmas [40].

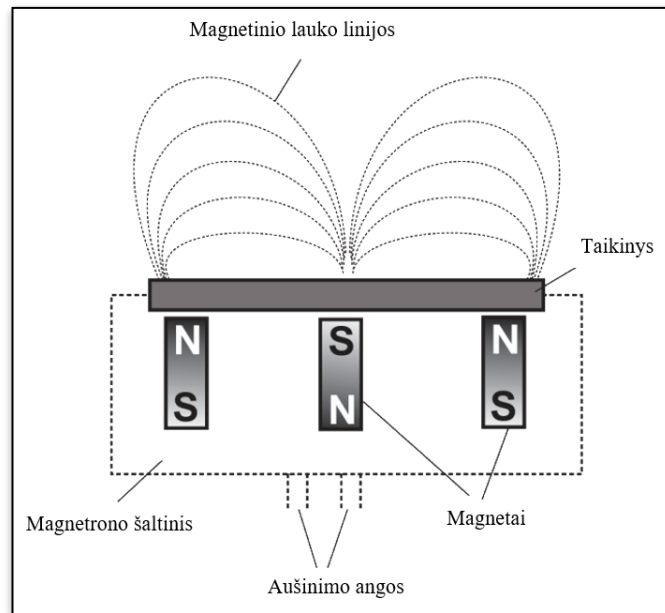
CHAp dangas galima nusodinti naudojant atominių sluoksnių nusodinimo technologiją (ALD). Šis procesas yra savitvarakis bei pats save limituojantis. Jo metu vyksta chemisorbcija, t.y. pirmtako molekulės reaguoja su paviršiumi tol, kol paviršiuje nebelieka aktyvių vietų. Šis metodas duoda galimybę pagaminti labai plonus, tikslaus storio sluoksnius bei gauti juos ypatingai lygius ir homogeniškus.

Nusodinimo procesas vyksta reakcijoje dalyvaujant dviem medžiagom (9 pav.). Pirmiausiai reagentas A purškiamas į kamerą tol, kol pilnai adsorbuojasi ir reakcija toliau nebevyksta. Vėliau prasideda valymas. Šioje stadijoje yra pašalinamas nesureagavęs pirmtakas ir šalutiniai reakcijos produktai. Vėliau purškiamas reagentas B tol, kol paviršius išisotina ir kartojama valymo procedūra. Tyrimuose ciklų skaičius yra nustatomas pagal tai, kokio storio dangą norima gauti [42].



9 pav. Atominio storio sluoksnių nusodinimo ciklo schema [42].

Kalcio hidroksiapatito dangas galima nusodinti magnetroninio dulkinimo metodu (10 pav.). Tai universalus metodas, kai iš dujų fazės (*plazmos*) galima nusodinti plonus medžiagų sluoksnius. Pagaminamos dangos yra kokybiškos, o šis metodas yra viena iš pagrindinių plonųjų sluoksnių formavimo vakuume technologijų. Magnetroninio dulkinimo veikimo principas, kai tarp anodo ir katodo yra sudaromas elektrinis laukas. Tuomet elektronai, įgiję papildomos energijos, jonizuoja po gaubtu esančias argono ar deguonies dujas ir virš taikinio susidaro žiedo formos plazma. Elektronų susielkimas virš taikinio paviršiaus padidina dulkinančių dujų jonizacijos tikimybę. Pastaraisiais metais šis dangų gavimo būdas yra ypač populiarėjantis, pavyzdžiui, šiuo metodu yra modeliuojamos kalcio hidroksiapatito dangos ant politetrafluoretileno [43].

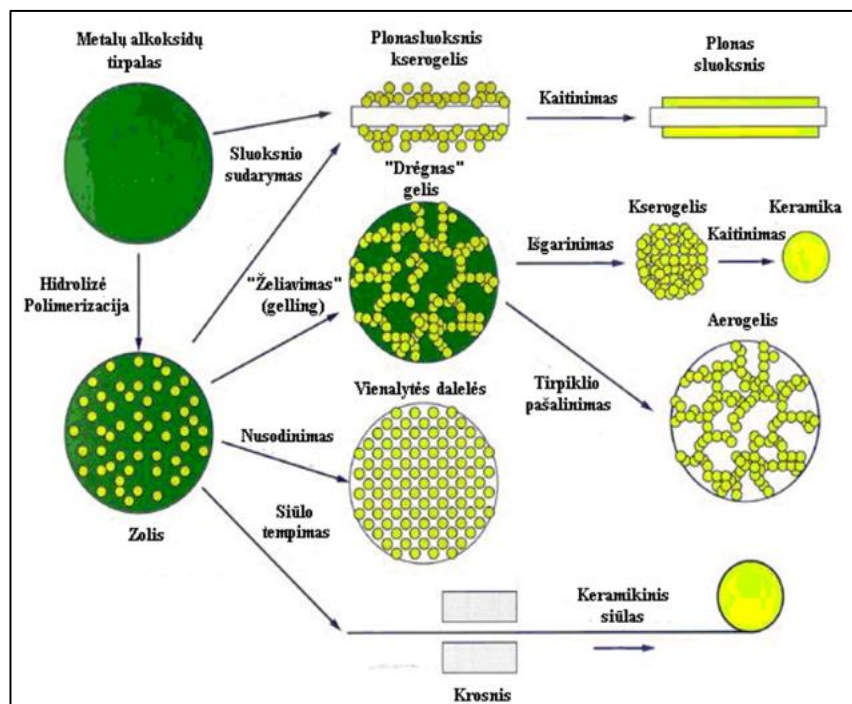


10 pav. Magnetroninio dulkinimo prietaiso schema.

Elektrocheminis CHAp dangų nusodinimo metodas – populiarėjantis metodas formuojant dangas elektrolizės būdu iš atitinkamos sudėties elektrolito. Metodas nereikalauja brangios aparatūros, o nusodinamų dangų storį ir struktūrą galima kontroliuoti parinkus tinkamą potencialą, srovės tankį, elektrolito sudėtį bei pH [44]. Tačiau šis metodas turi ir dangoms nepalankių savybių, tokių kaip silpna adhezija su paviršiumi, didelis susiformavusių dangų poringumas. Be to, implantuojami metalų implantai, su silpnu dangos sukibimu, nesunkiai suformuoja mažas nuolaužas, kurios lemia implanto atmetimą organizme [45].

Zolių-gelių metodas – tai patogus ir vis populiarėjantis sintezės būdas, kuriuo galima suformuoti plonas dangas (11 pav.). Šio metodo privalumai: žema temperatūra, pigi sintezės įranga, galimybė lengvai kontroliuoti vykstančius procesus, technologiškai nesudėtinga. Formuojamos dangos parametrai kontroliuojami keičiant zolio-gelio koncentraciją, įrangos techninius parametrus ir kaitinimo temperatūrą. Zolių-gelių sintezę sudaro keli etapai. Pirmiausiai zolis (*koloidinis tirpalas*) kaitinamas iki kol yra pasiekama gelio konsistencijos dvifazė sistema, tuomet yra galimas paviršių dengimas.

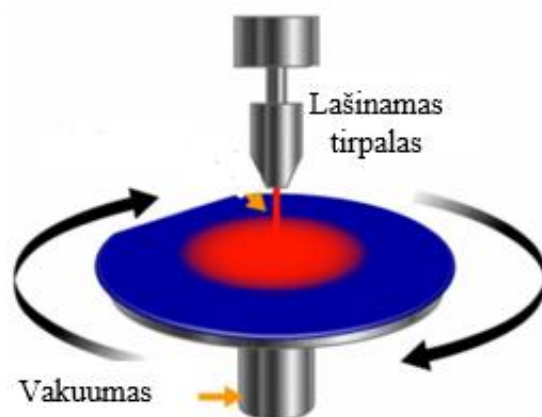
Vandeniniu zolių-gelių metodu galima susintetinti kalcio hidroksiapatitą ant įvairių padėklų (pvz., *titano, kvarco, silicio ir kt.*) kontroliuojant temperatūrą, pH, koncentraciją. Šiuo sintezės metodu gaunamas kalcio hidroksiapatitas gana lengvai legiruojamas įvairiais metalais ar jų lydiniais, taip keičiant gauto junginio savybes.



11 pav. Zolių – gelių metodo etapai [46].

1.6.1. Sukimo dengimo metodas

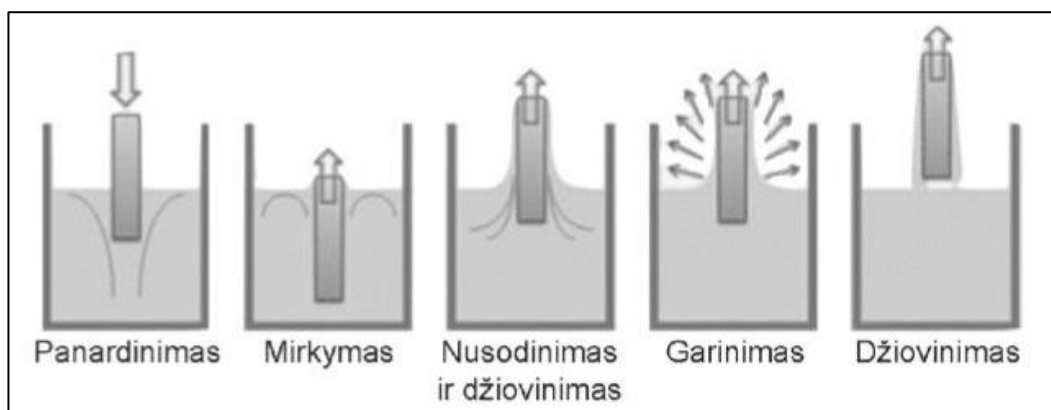
Sukimo dengimo metodas (*angl. Spin coating*) naudojamas plonomis ($<1 \mu\text{m}$) ir vienodomis dangoms ant plokščių paviršių gauti. Dengimo skystis yra lašinamas į taikinio (*padėklo*) centrą ir padėklas pradeda sukis. Užlašintas tirpalas išcentrine jėga, bei veikiant sunkio jėgai, yra paskirstomas ant padėklo paviršiaus. Susidaręs dangos storis priklauso nuo lašinamo tirpalo klampumo, tirpalo garavimo greičio ir sukimosi greičio. Paprastai, esant didesniam sukimosi greičiui, susidaro plonesnės dangos. Vienas iš sukimo dengimo metodo trūkumų yra medžiagos praradimas, nes lašinamo tirpalo perteklius, veikiant išcentrinei sukimosi jėgai, išsklaidomas už taikinio. Vis dėl to, tai nėra laboratorinių tyrimų problema, o trūkumas pramoniniame naudojime [47].



12 pav. Sukimo dengimo metodas.

1.6.2. Įmerkimo metodas

Įmerkimo metodas (*angl. dip coating*) yra skystos plėvelės nusodinimas kontroliuojant padėklo panardinimo greitį ir laiką (13 pav.). Pirmiausia padėklas yra panardinamas ir mirkomas tirpale, po to, išgaravus tirpikliams, ant padėklo pagrindo susidaro plona plėvelė. Šis metodas yra patogus norint dengti netaisyklingų formų padėklus bei populiarus pramonėje ir laboratorijose dėl mažos kainos ir paprastų apdorojimo žingsnių. Reikiamas dangos savybes galima gauti kontroliuojant mirkymo laiką ir ištraukimo greitį, tačiau įmerkimo metodu gauta danga, dėl padėklo nevienodumo, gali susidaryti netolygi.



13 pav. Įmerkimo metodo schema.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Medžiagos ir reagentai

Medžiagos naudotos kalcio hidroksiapatito (*CHAp*) sintezei yra pateiktos 3 lentelėje. Tirpalų ruošimui buvo naudojamos analitinio grynumo klasės medžiagos ir distiliuotas vanduo.

3 lentelė. Eksperimentams naudoti reagentai.

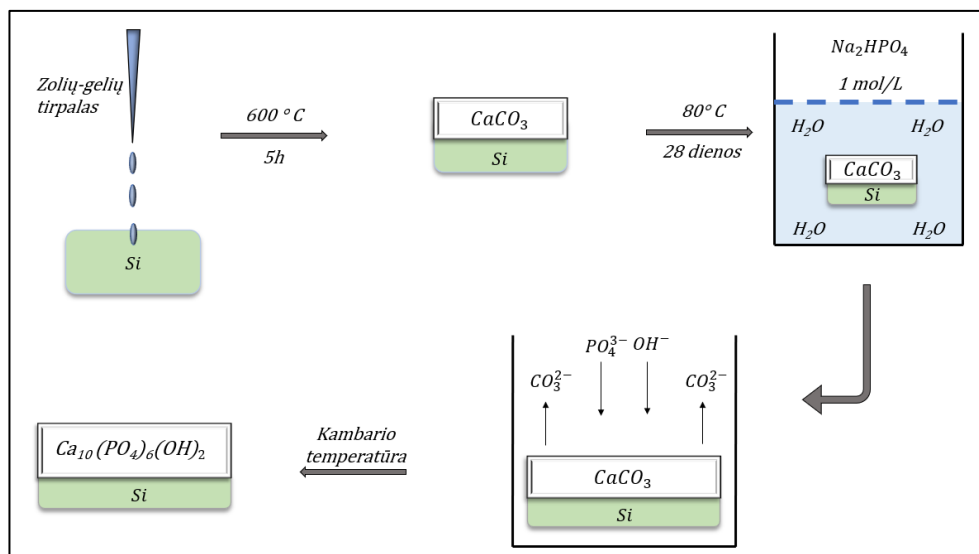
Reagentas	Cheminė formulė	Gamintojas
Acetilacetonas	$C_5H_8O_2$	Merck (99,9 %)
2 - propanolis	C_3H_8O	Alfa Aesar (99,0 %)
Kalcio nitrato tetrahidratas	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Fluka (99,0 %)
Polivinilo alkoholis (<i>PVA7200</i>)	$[-CH_2CHOH-]_n$	Aldrich (99,5 %)
Sieros rūgštis	H_2SO_4	Eurochemicals (95 %)
Vandenilio peroksidas	H_2O_2	Lerochem (35 %)
Dinatrio vandenilio fosfatas	Na_2HPO_4	Chempur (Pure p. a.)

2.2. Kalcio hidroksiapatito sintezės ir dangų formavimo metodai

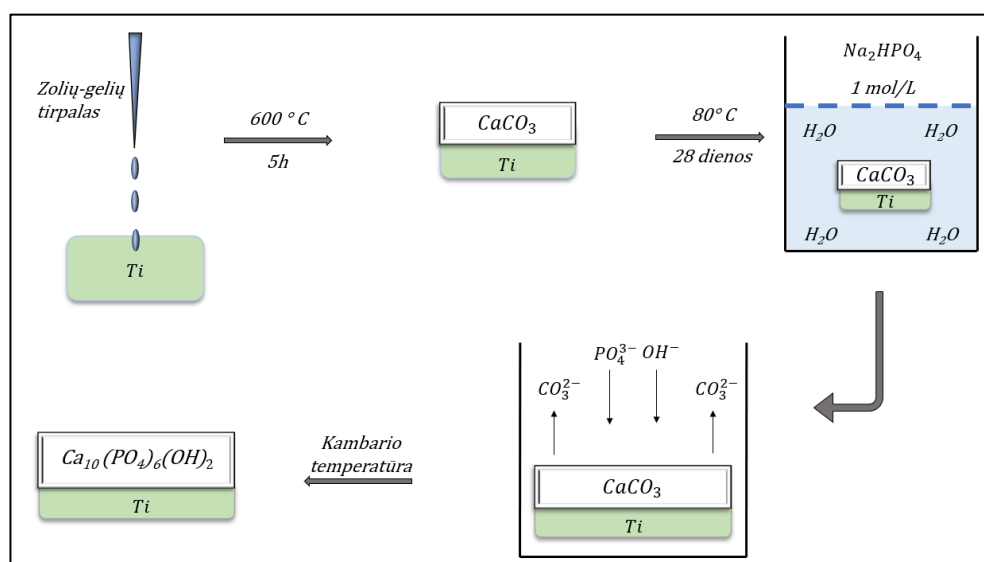
Kalcio hidroksiapatito dangos buvo susintetintos iš vandeninio zolių-gelių tirpalo, naudojant žemas temperatūras ir padengtos ant silicio padėklų, naudojant dvi skirtingas sukimo dengimo metodo procedūras, o ant titano padėklo naudojant vieną sukimo dengimo metodo procedūrą. Tirpalui paruošti 20 ml 2-propanolio sumaišyta su 1,8 ml acetilacetonu kambario temperatūroje. Į gautą tirpalą pridėta 1,1 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ir maišoma 1 valandą, kol medžiaga ištirpsta [48]. Gautas tirpalas sumaišytas su PVA, santykiu 5:3.

Kalcio hidroksiapatito dangos buvo susintetintos žemoje temperatūroje tirpinimo-nusodinimo metodu ant silicio ir titano padėklų. Pirmiausia silicio ir titano padėklai buvo padengti sukimo dengimo metodu $CaCO_3$, eksponuojami 1 M Na_2HPO_4 tirpale 28 dienas termostate 80 °C temperatūroje. Kalcio hidroksiapatito dangų susidarymo mechanizmas pavaizduotas 14 ir 15 paveiksluose*.

* Dėkoju doktorantei R. Karalkevičienei už pagalbą atliekant CHAp formavimo eksperimentus



14 pav. Kalcio hidroksiapatito susidarymo mechanizmas, naudojant žemos temperatūros zolių-gelių ir tirpinimo-nusodinimo metodą ant Si padėklo.



15 pav. Kalcio hidroksiapatito susidarymo mechanizmas, naudojant žemos temperatūros zolių-gelių ir tirpinimo-nusodinimo metodą ant Ti padėklo.

2.2.1. Padėklų paruošimas

Prieš dengiant zolių-gelių tirpalu silicio ir titano padėklus, pirmiausiai jie buvo kruopščiai paruošti skirtingais valymo būdais.

Ruošiant silicio padėklus (10×10 mm kvadratai), jie buvo nuosekliai plaunami „piranijos tirpalu“ ($H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$) ir distiliuotu vandeniu.

Titano padėklai (*Alfa Aesar 1 mm storio titano lydinio skarda, 15 mm skersmens, 0,5 mm storio diskai ir 10x10 mm kvadratai*) buvo paeiliui mechaniškai poliruojami 600, 800 ir 1200 šiuurkštumo šlifavimo popieriumi. Mechaniškai poliruojant paviršių pašalinama ore susiformavusi oksidinė plevelė bei gamykliniai paviršiaus defektai. Nušlifuoti padėklai pamerkti į 5M NaOH tirpalą ir palikti

60 °C temperatūroje 24 valandas. Prieš dengimo procedūrą padėklai nuplauti distiliuotu vandeniu bei išdžiovinti kambario temperatūroje.

2.2.2. Sukimo dengimo metodai

Dengiant padėklus sukimo dengimo metodu naudotas Spin coater P6700 prietaisas, o ant paruoštų padėklų lašintas pagamintas zolių-gelių tirpalas. Naudotos dvi sukimo dengimo metodo procedūros, pateiktos 4 lentelėje. Pagrindinis skirtumas tarp šių metodų yra tai, jog sukimo dengimo procedūroje Nr. 1 pritaikyti lėtesni sukimo greičiai, o sukimo dengimo procedūroje Nr. 2 – greitesni. Po kiekvienos sukimo dengimo procedūros mėginiai kaitinami 10 min. krosnelėje 200 °C temperatūroje. Žemoje temperatūroje iškaitinti padėklai vėliau kaitinami 5 valandas 600 °C temperatūroje (*temperatūrą keliant 5 °C/min.*). Sukimo dengimo ir kaitinimo procedūros kartojamos 10, 20 ir 30 kartų. Nusistačius standartines kalcio hidroksiapatito dangos sintezės sąlygas ant silicio padėklų, kita grupė mėginių ant titano padėklų buvo paruošta tokiomis pačiomis sąlygomis, naudojant tik sukimo dengimo procedūrą Nr. 1 ir kartojama 10 ir 20 kartų.

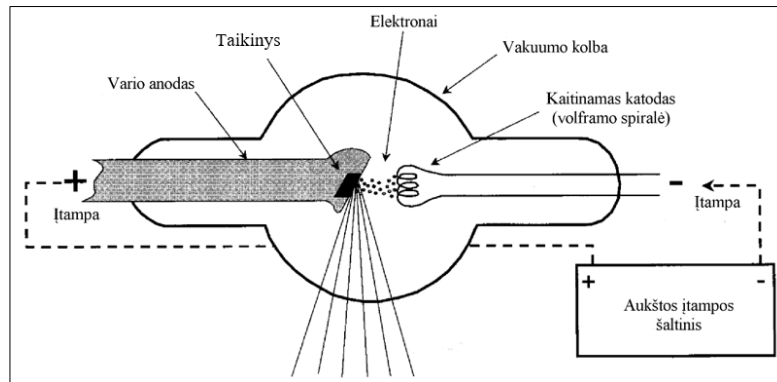
4 lentelė. Sukimo dengimo metodo procedūrų parametrai.

Parametras	Sukimo dengimo procedūra Nr. 1, sec	Sukimo dengimo procedūra Nr. 2, sec
RPM1	500	1000
RAMP1	2	1
TIME1	5	1
RPM2	1000	3000
RAMP2	2	2
TIME2	5	1
RPM3	1500	3000
RAMP3	2	1
TIME3	90	30
RAMP4	10	10

2.3. Struktūrinė dangų analizė

2.3.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Kristalografinėi kalcio hidroksiapatito struktūrai nustatyti Rigaku miniFlex II arba SmartLab (*Rigaku*) difraktometrais, naudojant su Cu K α 1 spinduliuotę, buvo atlikti rentgeno spindulių difrakcijos (*RSD*) (*angl. X-ray diffraction, XRD*) matavimai (*16 pav.*). Difragavę rentgeno spinduliai registruojami 10°- 60° (*2 θ kampu*) intervale.



16 pav. Rentgeno spinduliuotės generavimo sistema [49].

2.3.2. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimas (SEM)

Mėginių morfologijai ir mikrostruktūrai ištirti buvo naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas Hitachi SU-70 ir Hitachi SU-3500.

2.3.3. Mikroskopo nuotraukos

Šiame magistro baigiamajame darbe mėginių morfologijai ištirti papildomai buvo naudojamas Axiomcam 208 COLOR mikroskopas. Nuotraukos buvo užfiksuotos naudojant aukštos rezoliucijos skaitmeninę kamerą.

2.3.4. Ramano spektroskopija

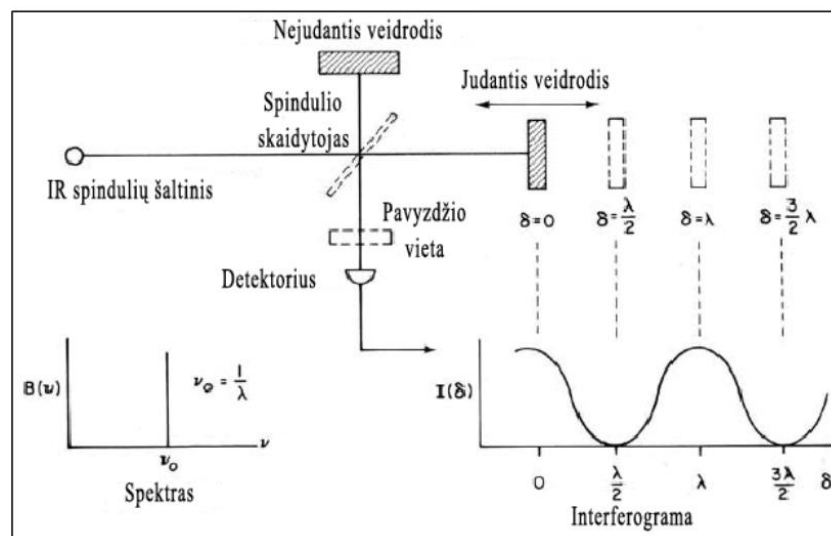
Ramano spektroskopijos tyrimai buvo atlikti naudojant skenuojančią artimojo lauko spektroskopijos sistemą su Ramano spektroskopijos priedu* (*Alpha300R, WiTec*). Ramano spektroskopijoje naudojama regimoji šviesa, kuri sąveikauja su mėginiu ir sukelia neelastinį išsklaidymą (*angl. inelastic scattering*). Ramano metodas yra naudingas tuo, kad naudoja nejonizuojančią spinduliuotę, nekenkia gyviems organizmams ir jautriems objektams.

2.3.5. FTIR

Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija* (*FTIR*) – tai bekontaktė optinė perdavimo technika. Šie tyrimai buvo atlikti su ALPHA (*Bruker, Inc.*) FTIR spektrometru. FTIR spektrometruose spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į Maikelsono (*angl. Michelson*) interferometrą. Spektrometruose interferavusi spinduliuotė nukreipiama į bandinį ir yra gaunama interferograma. Atliekant Furjė (*angl. Fourier*) transformaciją gaunama spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo dažnio (*17 pav.*).

* Dėkoju doktorantui A. Pakalniškiui už SEM tyrimus

* Dėkoju dr. A. Popov už Ramano ir FTIR tyrimus



17 pav. FTIR spektrometro schema.

2.3.6. Bekontaktis 3D profilometras

Dangų, ant titano padėklų, paviršiaus morfologijos vaizdai, gauti naudojantis optiniu 3D profilometru Contour GT-K (*Bruker*). Ši sistema veikia nekontaktiniu režimu naudojant baltos šviesos ir fazių poslinkio interferometriją. 3D profilometru sukuriamas paviršiaus elektrinis topografinis vaizdas. Skenuojamas mėginių plotas buvo 0,25 mm².

2.3.7. Elektrocheminiai tyrimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti naudojant elektrocheminių matavimų sistemą Solartron 1280C (*Ametek, inc.*) ir trijų elektrodų celę* (18 pav.). Pagalbinis elektrodas buvo ~4 cm² platinos plokštelė. Standartinis Ag/AgCl sočiame KCl tirpale elektrodas buvo naudojamas kaip palyginamasis elektrodas, o darbinis elektrodas – titano padėklas. Darbinis elektrodas buvo montuojamas į specialų celės langą tokiu būdu, kad tik viena elektrodo pusė kontaktuotų su tirpalu ir priveržiama per silikonine tarpinę. Kontaktas su danga buvo pasiekiamas per Pt vielą, kuri buvo prispaudžiama prie elektrodo paviršiaus. Elektrocheminė celė buvo užpildoma balansiniu Hankso (*angl. Hanks*) druskų tirpalu (*Sigma-Aldrich*), kurio sudėtis yra pateikta 5 lentelėje, ir po 10 s pradedami matavimai.

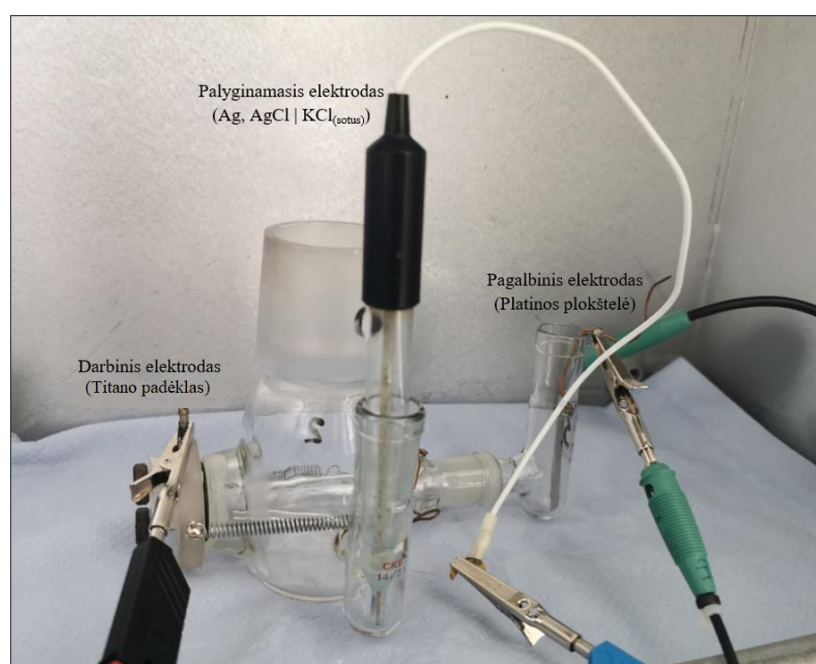
Tiriamų dangų koroziniams parametrams nustatyti buvo atlikti šie matavimai:

- Atviros grandinės potencialo (E_{ocp}) matavimai Hankso tirpale;
- Potenciodinaminiai voltamperiniai matavimai: darbinio elektrodo potencialo skleidimo greitis buvo 1 mV·s⁻¹, potencialo skleidimo intervalas nuo -200 iki 500 mV E_{ocp} atžvilgiu.

* Dėkoju dr. A. Grigucevičienei už elektrocheminius tyrimus

5 lentelė. Hankso tirpalo sudėtis.

<i>Komponentas</i>	<i>Koncentracija, g/L</i>
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,18
MgSO ₄ (bevandenis)	0,09
KCl	0,40
KH ₂ PO ₄ (bevandenis)	0,06
NaHCO ₃	0,35
NaCl	8,00
Na ₂ HPO ₄ (bevandenis)	0,05
D-gliukozė	1,00
Fenolio raudonasis·Na	0,01



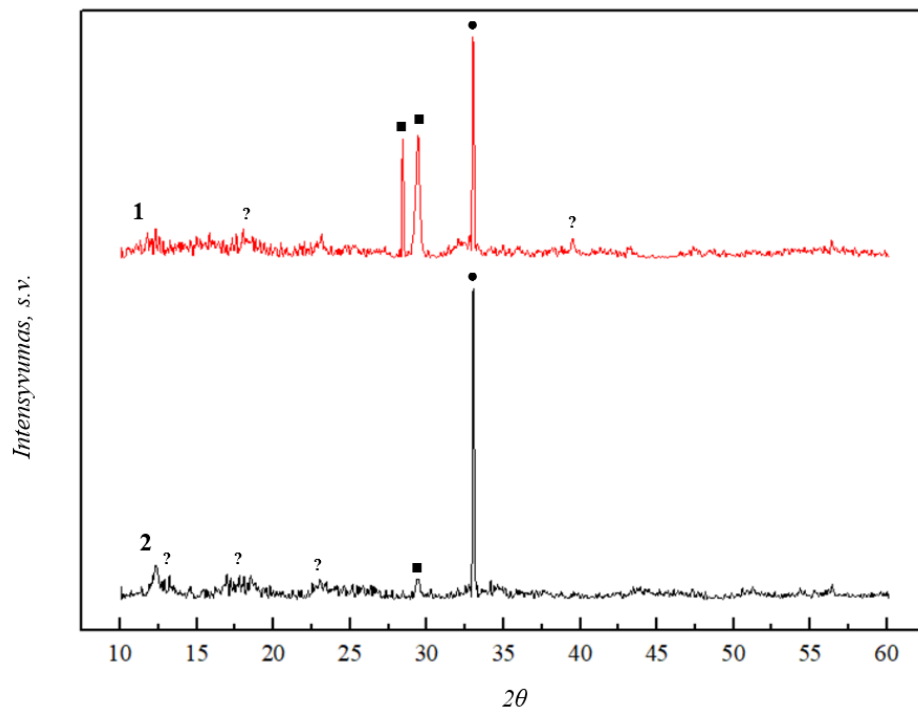
18 pav. Trijų elektrodų celė.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

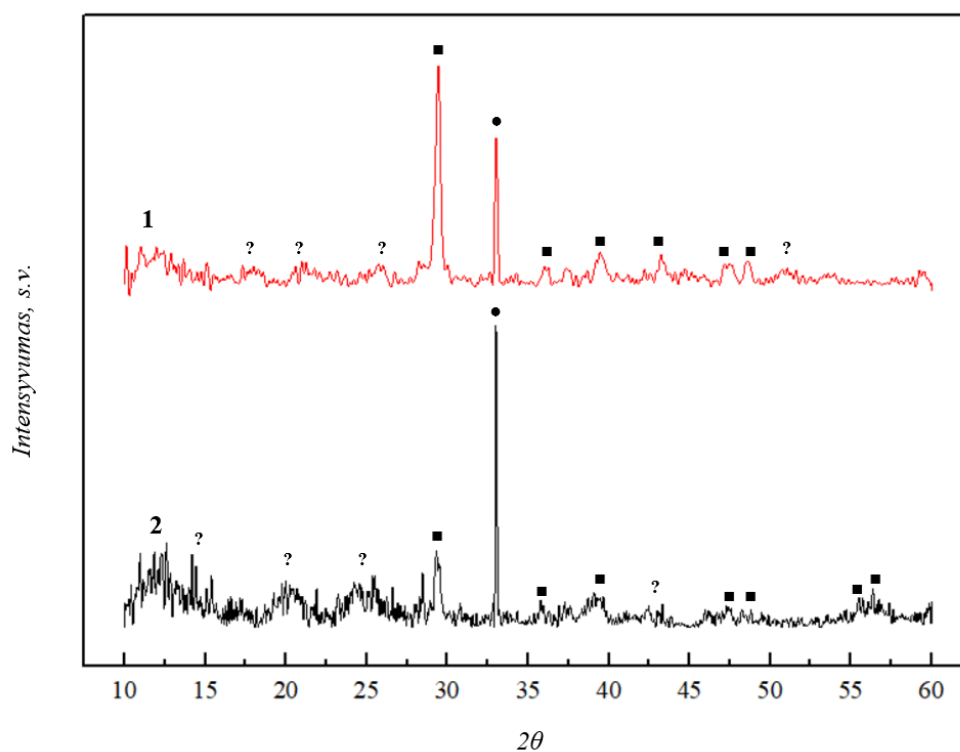
3.1. Kalcio hidroksiapatito plonų sluoksnių ant silicio padėklo sintezė zolių-gelių metodu

3.1.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

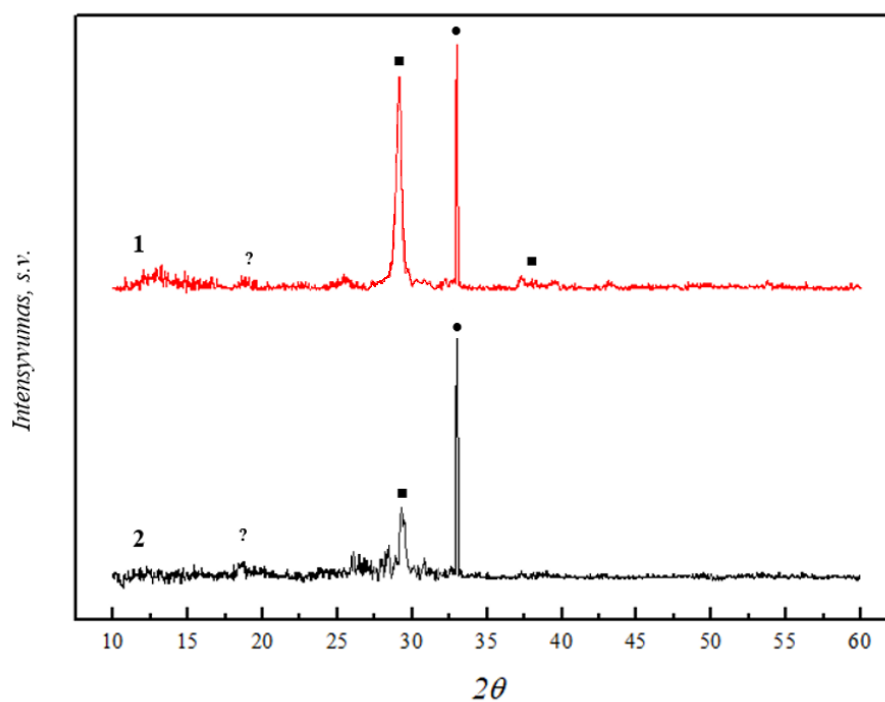
Gautų dangų fazinė sudėtis nustatyta Rentgeno spindulių difrakcine analize. 19, 20, ir 21 paveiksluose pateiktos CaCO_3 sluoksnių, gautų sukimo dengimo metodu ant silicio padėklo, difraktogramos. Iš difraktogramų matyti, kad pritaikant abi procedūras ant Si dangų susidarė kalcio karbonato CaCO_3 sluoksniai ([PDF: 01-086-2339]), tačiau taip pat dominuoja ir naudojamo padėklo, t.y. silicio ([PDF: 96-901-1057]), kristalinė fazė. Ties $2\theta = 29,4^\circ$ kampų registruojama kalcitui (CaCO_3) būdinga smailė, identifikuojanti (104) kristalografinę plokštumą [50]. Atlikus 10, 20 ir 30 dengimo ciklą, matome, kad kalcitui būdingų smailių intensyvumas kinta pritaikius abu dengimo metodus, tačiau visose rentgenogramose išlieka intensyvi ($2\theta = 33^\circ$) naudojamo Si padėklo smailė.



19 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos po 10 dengimų ant silicio padėklo (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2). Difrakcijos atspindžiai: ■ - CaCO_3 [PDF: 01-086-2339], ● - Si [PDF: 96-901-1057].

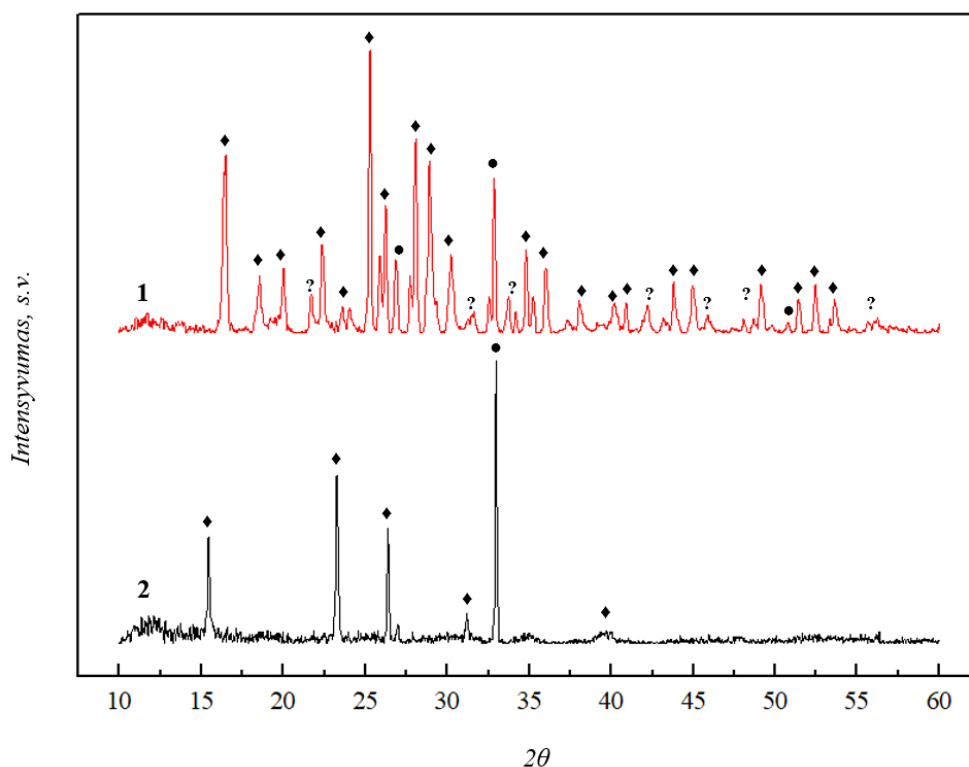


20 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos po 20 dengimų ant silicio padėklo (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2). Difrakcijos atspindžiai: ■ - CaCO_3 [PDF: 01-086-2339], ● – Si [PDF: 96-901-1057].



21 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos po 30 dengimo procedūrų ant silicio padėklo (1 – sukimo dengimo Nr. 1; 2 – sukimo dengimo Nr. 2). Difrakcijos atspindžiai: ■ - CaCO_3 [PDF: 01-086-2339], ● – Si [PDF: 96-901-1057].

22 paveiksle pateiktos CHAp dangų, pedengtų sukimo dengimo metodu Nr. 1 ir Nr. 2, ir po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale, Rentgeno spindulių difraktogramos. Difraktogramose aiškiai matoma naudojama Si padėklo smailė ir stebimos smailės, kurios yra būdingos kalcio hidroksiapatitui, naudojant abi sukimo dengimo metodo procedūras, tačiau intensyviausios CHAp smailės matomos naudojant sukimo dengimo procedūrą Nr. 1. Toks skirtumas gali būti dėl sukimo dengimo greičių. Naudojant sukimo dengimo procedūrą Nr. 2 naudojami greitesni sukimo greičiai, todėl lašinamas zolių-gelių tirpalas nespėja tolygiai pasidengti ant silicio padėklo. Pastebima, kad lėtesni dengimo greičiai, kaip procedūroje Nr. 1, yra efektyvesni CaCO_3 dengimui ir tolimesniam kalcio hidroksiapatito dangų formavimuisi.

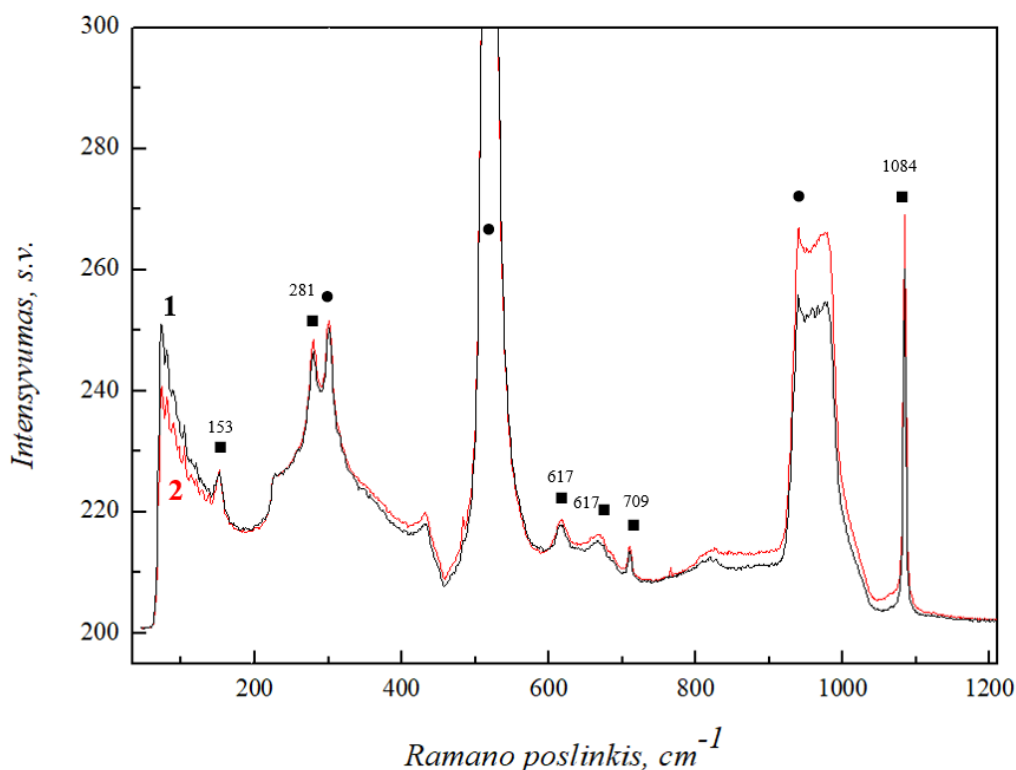


22 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos, po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale, ant silicio padėklo (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2). Difrakcijos atspindžiai: \blacklozenge - CHAp [PDF: 01-073-1731], \bullet – Si [PDF: 96-901-1057].

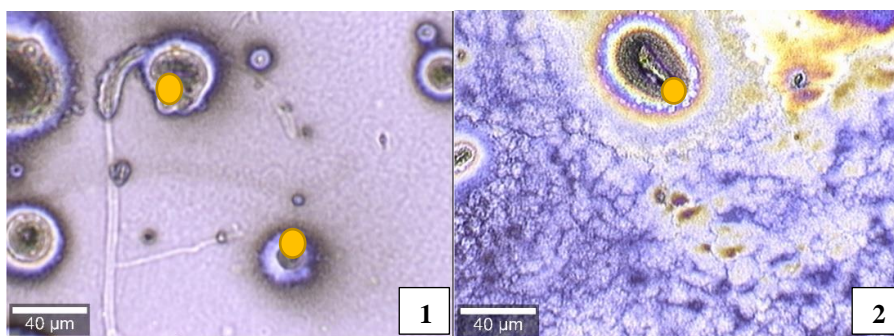
3.1.2. Ramano spektroskopija

Atlikta Ramano sklaidos spektroskopija (23 pav.) rodo amorfinio ir kristalinio CaCO_3 smailes po 30 dengimų ant silicio padėklo, naudojant abi sukimo dengimo metodo procedūras Nr. 1 ir Nr. 2. Tirtų mėginių bendrame paviršiuje CaCO_3 vientiso sluoksnio neaptinkama ir tai matoma Ramano optine mikroskopine sistema. Tik nukreipus lazerį ant pavienių susiformavusių kristalitų (24 pav.), galima pastebėti ryškias CaCO_3 smailes. Ši analizė rodo būdingas CaCO_3 smailes ties 153, 281, 617, 668, 709, 1084 susidariusias po 30 dengimų, naudojant abi sukimo dengimo metodo procedūras Nr. 1 ir Nr. 2 [51]. Kalcio karbonato singleto smailė ties 1084 cm^{-1} atsiranda iš karbonato jonų simetrinio išsitempimo. Taip pat abiejuose mėginiuose matomos smailės iki 300 cm^{-1} , o tai atitinka transliacijos ir sukimosi gardelės režimus [51]. Plati juosta netoli 944 cm^{-1} priklauso Si padėklui. Verta paminėti,

jog RSD ir Ramano spektroskopijos analizė po 30 dengimų neparodė jokie skirtumo, palyginti su analize po 20 dengimų, naudojant abi sukimo dengimo metodo procedūras Nr. 1 ir Nr. 2.



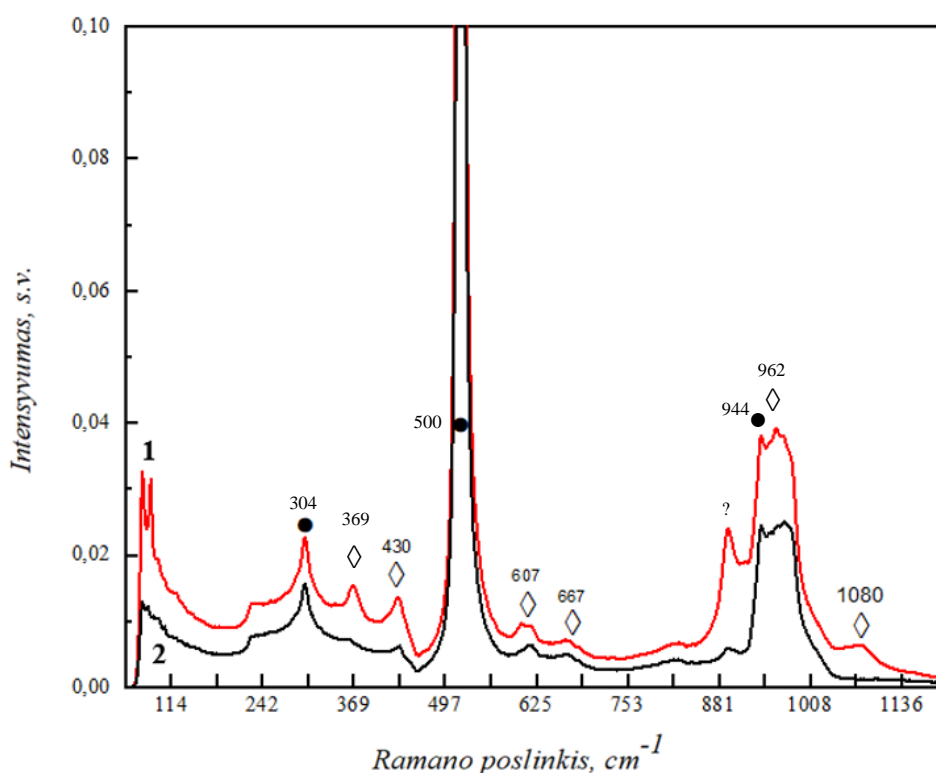
23 pav. Ramano spektras po 30 dengimų ant silicio padėklo (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2; ● – Si, ■ - CaCO₃).



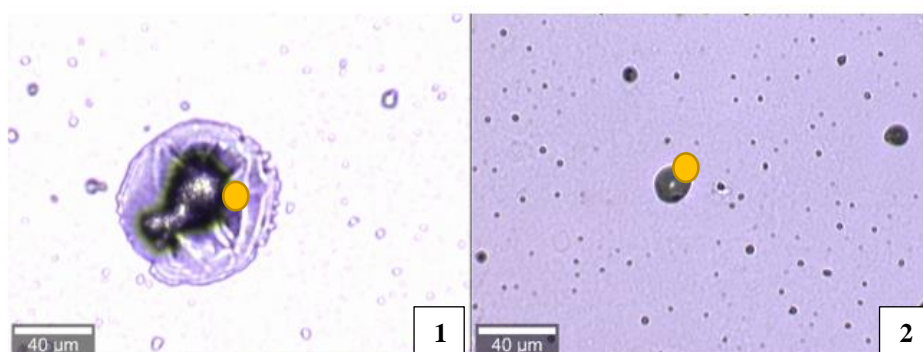
24 pav. CaCO₃ kristalų vaizdai, gauti Ramano optine mikroskopine sistema. Geltoni apskritimai žymi fokusuoto lazerio spindulio vietą Ramano spektrams matuoti (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2).

25 paveiksle pateikti susidariusio kalcio hidroksiapatito ant silicio padėklo Ramano spektrai. Intensyvios smailės nustatytos ties 304, 500, 944 cm⁻¹ priskiriamos Si padėklui. Smailės ties 369, 430, 607, 667, 962, 1080 cm⁻¹ priklauso simetriniams fosfato grupės virpesiams CHAp. Intensyviausia juosta ties 962 cm⁻¹ priklauso tetraedrinės PO₄³⁻ grupės simetriškai tempimo vibracijai. Šios juostos smailės padėtis rodo, kad tiriamas junginys yra stochiometrinis kalcio hidroksiapatitas, kurio molinis Ca/P santykis yra 1,667. Mažesnio intensyvumo smailės, esančios netoli 607 ir 667 cm⁻¹, yra susijusios su fosfatinės grupės trigubo asimetrinio lenkimo režimu. Dvigubai išsigimę

simetrinės deformacijos vibracijos režimai yra matomi netoli 430 cm^{-1} . Nedidelė smailė ties 1080 cm^{-1} gali būti priskirta trigubai išsigimusiam asimetrinio tempimo fosfatinės grupės vibraciniam režimui. Žemų dažnių smailė ties 369 cm^{-1} gali būti susijusi su Ca^{2+} , PO_4^{2-} ir OH^- grupių translacijomis ir fosfatų grupės vibracijomis [52]. 26 paveiksle matomi CHAp kristalitų vaizdai, gauti Ramano optine mikroskopine sistema. Ramano spektroskopijos rezultatai gerai koreliuoja su Rentgeno difrakcinės analizės rezultatais.



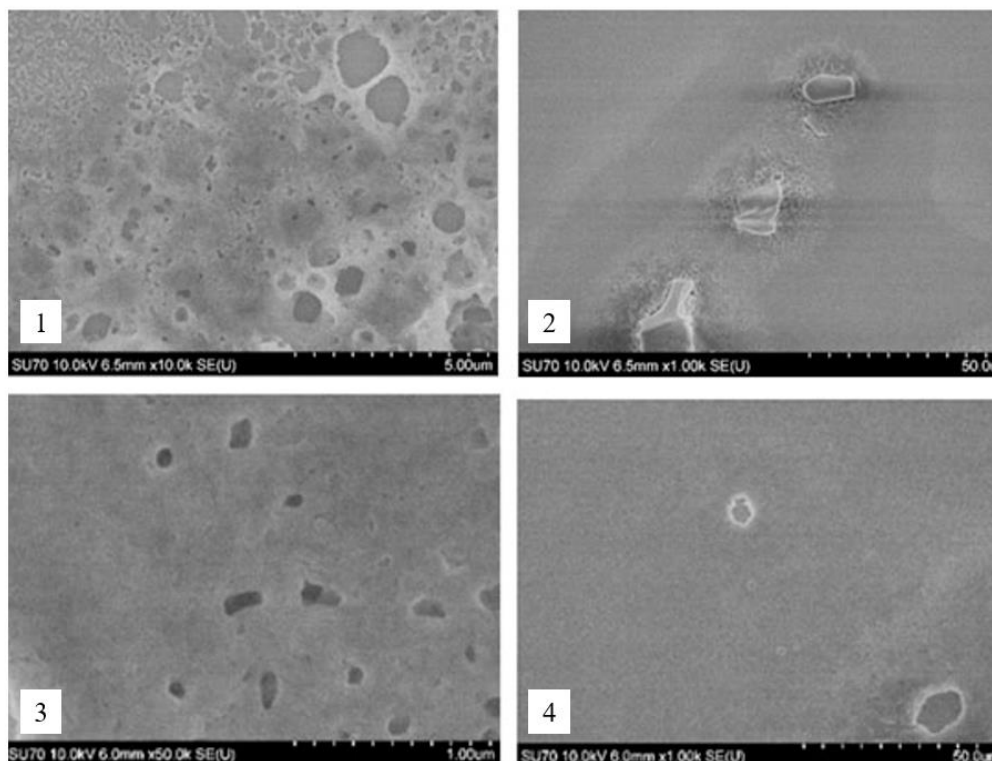
25 pav. Ramano spektras, po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale, ant silicio padėklo (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2; ● – Si, ◇ - CHAp).



26 pav. CHAp kristalitų vaizdai, gauti Ramano optine mikroskopine sistema. Geltoni apskritimai žymi fokusuoto lazerio spindulio vietą Ramano spektrams matuoti (1 – sukimo dengimo procedūra Nr. 1; 2 – sukimo dengimo procedūra Nr. 2).

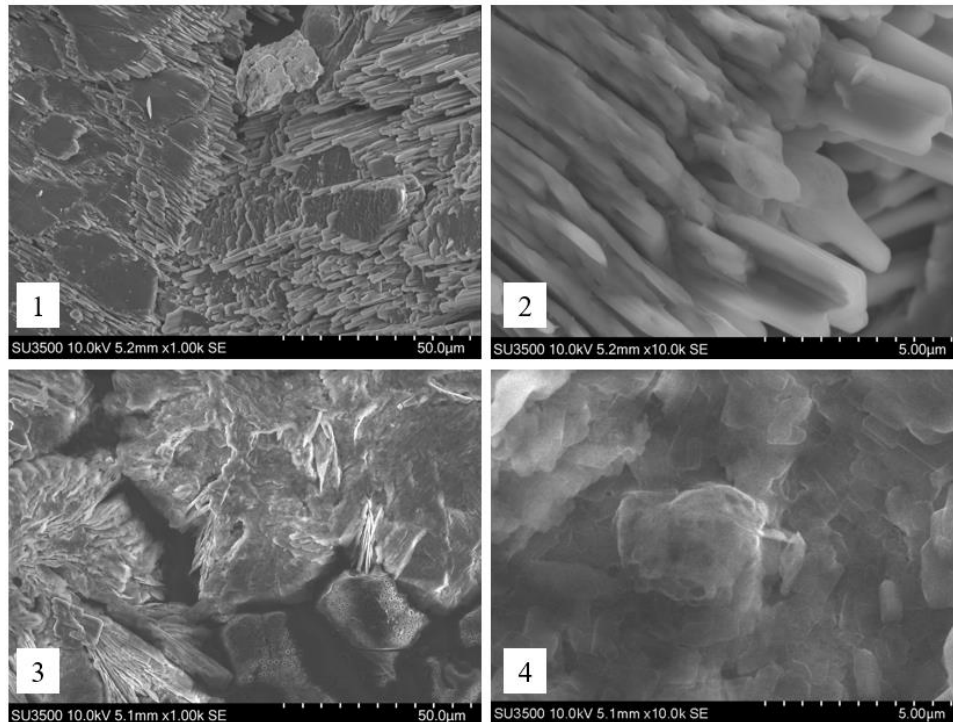
3.1.3. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

Mėginių paviršiaus morfologija buvo ištirta skenuojamąja elektronine mikroskopija (SEM). 27 paveiksle pateikti suformuoto CaCO_3 ant silicio padėklo, po 30 dengimo procedūrų, SEM vaizdai. Susidarė skirtingų formų, sferinės ir plokštelių pavidalo dalelės ir jų aglomeratai. Susidaręs dangų paviršius nėra lygus, matomos susidariusių kristalų sancaupos. Pastebėta, jog pritaikius skirtingus padėklų dengimo būdus, gautų CaCO_3 dangų topografija yra panaši.



27 pav. Mėginių, padengtų 30 sluoksniais CaCO_3 plonu sluoksniu ant silicio padėklo, SEM vaizdai esant skirtingam didinimui: 1, 2 – sukimo dengimo metodas Nr. 1; 3,4 – sukimo dengimo metodas Nr. 2.

Mėginių, po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale ant silicio padėklo, SEM vaizdai pateikti 28 paveiksle. Pastebėta, kad silicio padėklų paviršiuje susiformavo dendritinė kalcio hidroksiapatito kristalų struktūra, kai pritaikyta sukimo dengimo metodo procedūrą Nr. 1. CHAp kristalai ir jų aglomeratai yra plokščios, panašios į čerpes, formos. Susiformavusi danga yra nelygi, šiurkšti, o kalcio hidroksiapatito ploštelės yra persidengusios ir statmenos viena kitos atžvilgiu. Naudojant sukimo dengimo metodo procedūrą Nr. 2, pastebima, kad susidariusi danga nėra homogeniška, su aukščio svyravimais ir įtrūkimais. Tai sutinka su RSD gautais rezultatais, kad taikant antrą sukimo dengimo (greitesnio sukimo momento) procedūrą susidaro netolygi ir nepilnai pasidengusi CaCO_3 danga, ant kurios toliau netolygiai formuojasi ir CHAp sluoksnis.

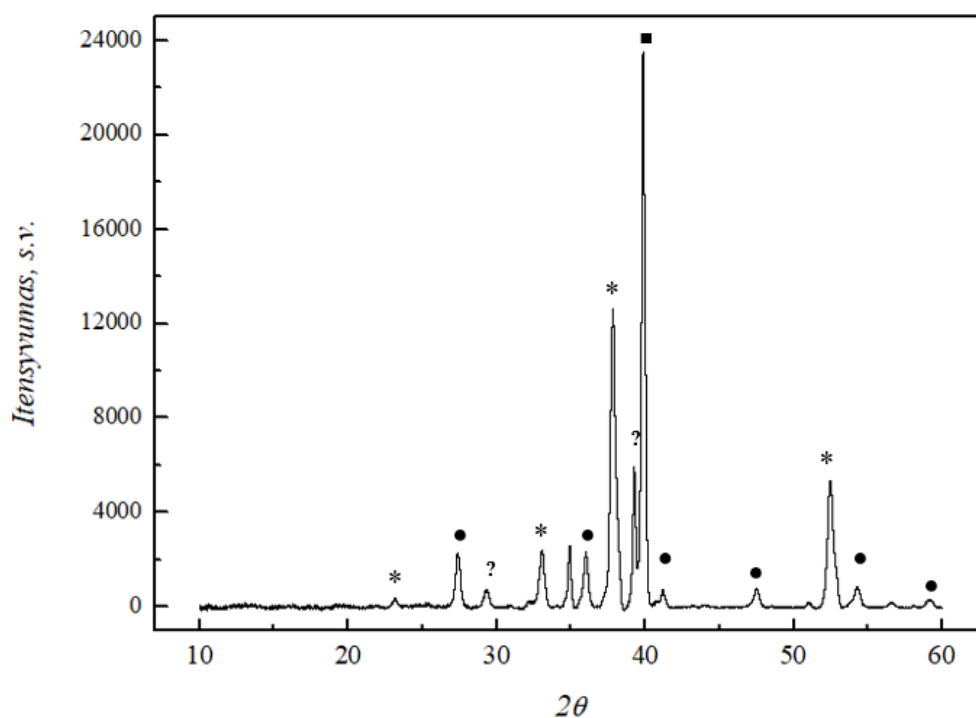


28 pav. Mėginių, po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale ant silicio padėklo, SEM vaizdai esant skirtingam didinimui: 1, 2 – sukimo dengimo metodas Nr. 1; 3,4 – sukimo dengimo metodas Nr. 2.

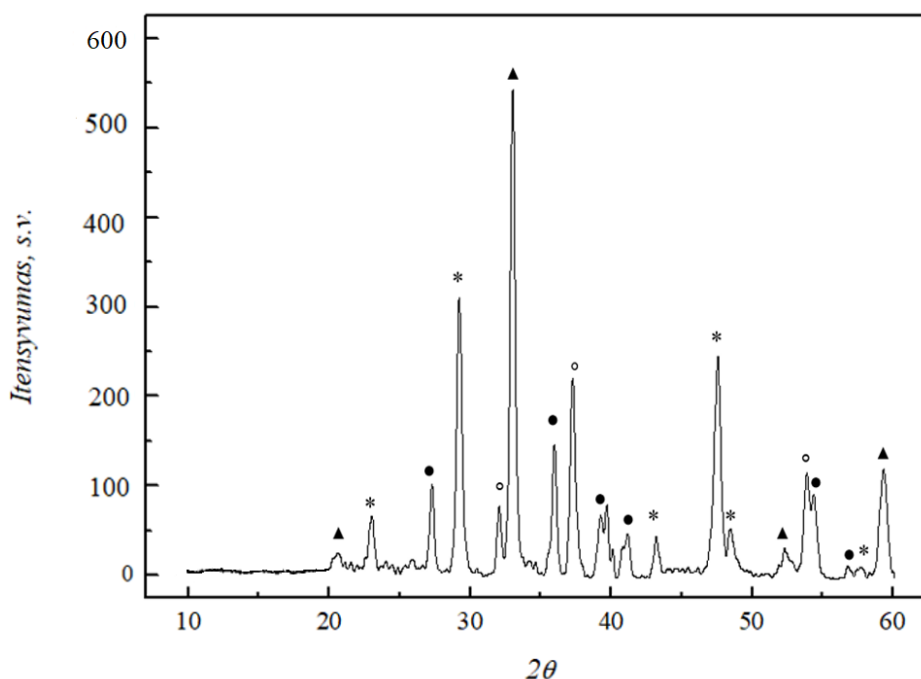
3.2. Kalcio hidroksiapatito plonų sluoksnių ant titano padėklo sintezė zolių-gelių metodu

3.2.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Gautų dangų ant titano padėklo fazinė sudėtis nustatyta Rentgeno difrakcine analize. Pagal gautus rezultatus, 29 ir 30 paveiksluose, pastebėta, kad po 10 ir 20 dengimų susidaro CaCO_3 . Taip pat, difraktogramoje pastebimos intensyvios Ti ir TiO_2 (rutilo) smailės, kurių formavimasis aukštesnėse temperatūrose yra įprastas. Po 20 sukimo dengimo metodo ir kaitinimo procedūrų yra pastebimos CaCO_3 , CaO ir CaTiO_3 smailės, dominuojanti kristalinė fazė yra CaCO_3 ([PDF: 01-086-2339]). Be to, matoma, kad TiO_2 difrakcijos smailių intensyvumas sumažėjo, lyginant su Rentgeno difrakcine analize po 10 dengimo procedūrų.

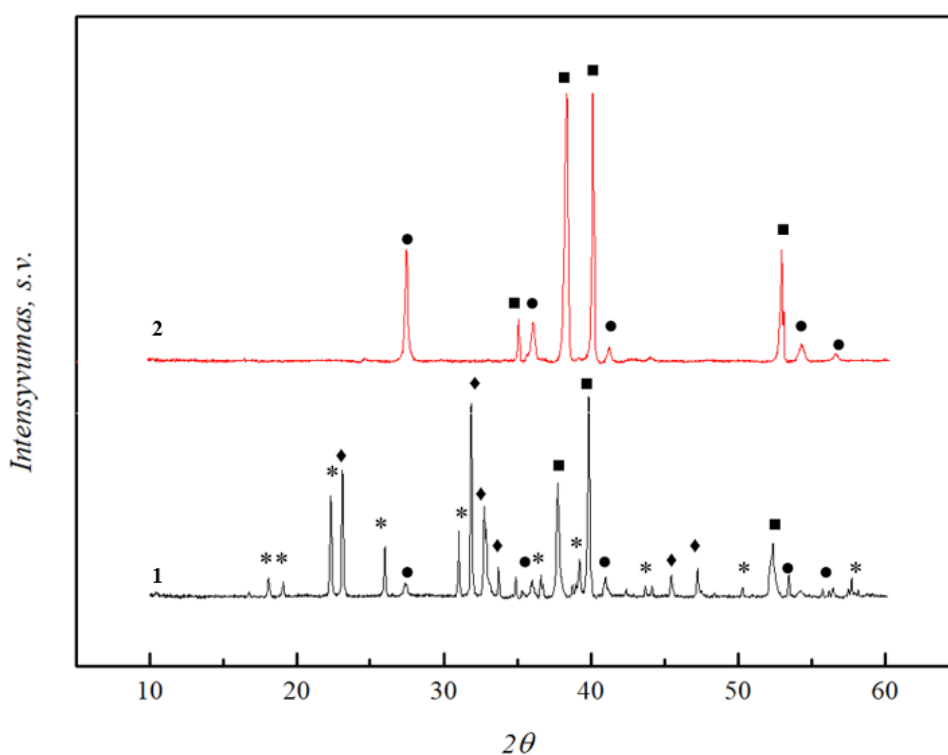


29 pav. Rentgeno spindulių difraktograma po 10 dengimo procedūrų ant titano padėklo.
Difrakcijos atspindžiai: ■ – Ti [PDF: 01-089-3073], ● – TiO₂ [PDF: 01-083-2241], * - CaCO₃ [PDF: 01-086-2339].



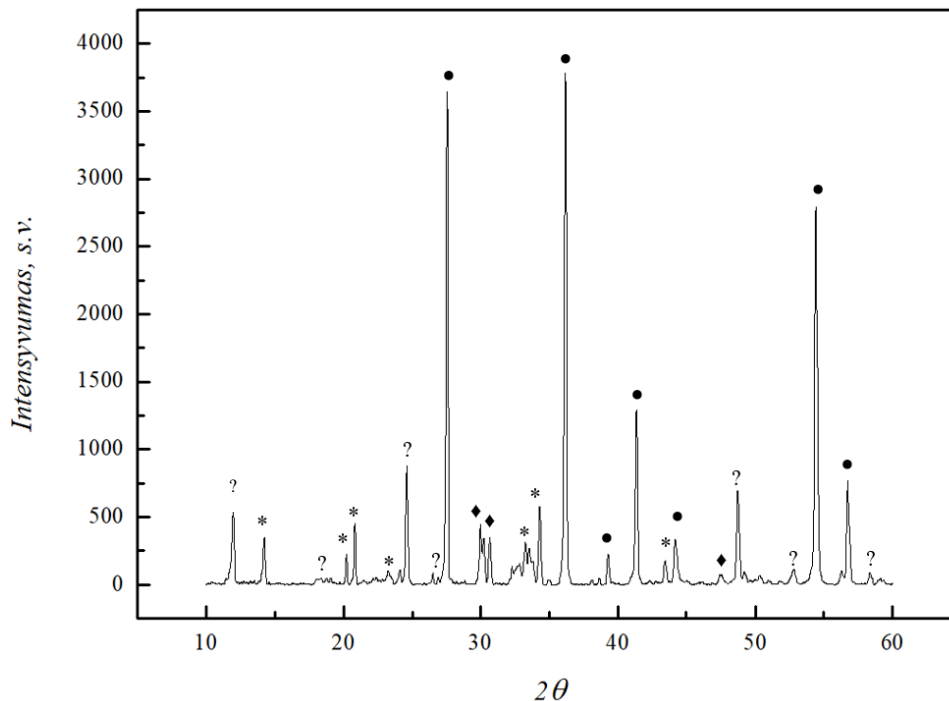
30 pav. Rentgeno spindulių difraktograma po 20 dengimo procedūrų ant titano padėklo.
Difrakcijos atspindžiai: * – CaCO₃ [PDF: 01-086-2339], ▲ – CaTiO₃ [PDF: 03-065-3287] ir ○ – CaO [PDF: 01-082-1691], ● – TiO₂ [PDF: 01-083-2241].

31 paveiksle pavaizduota susidariusios dangos, ant titano padėklo, po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale, Rentgeno spindulių difraktograma. Palyginimui difraktogramoje pateikta ir kaitinto titano padėklo, prie 600 °C temperatūros Rentgeno spindulių difraktograma. Matyti, jog ant titano padėklo sėkmingai susiformavo CHAp danga. Pastebimos CHAp kristalinei fazei būdingos smailės ($2\theta \approx 33^\circ$), taip pat ir likusio, po 28 d. imersijos tirpale, Na_2HPO_4 smailės. Kartu pastebimos Ti ir TiO_2 būdingos smailės. Titano oksido smailių intensyvumas išliko nepakitęs ir po 20 dengimo ir po kaitinimo procedūrų. Taip pat, nėra pastebima CaTiO_3 charakteringų smailių, tai gali būti dėl to, jog CaTiO_3 sluoksnis buvo padengtas CHAp. Galima teigti, kad ant titano padėklo susidarė kalcio hidroksiapatitas, tačiau jis nestabdo TiO_2 susidarymo. Lyginant gautus rezultatus ant silicio padėklo, su ta pačia sukimo dengimo procedūra Nr. 1, ant silicio padėklo buvo gautas mažiau priemaišų turintis kalcio hidroksiapatitas.



31 pav. Dangos, po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale (1) ir kaitinto titano padėklo (2) Rentgeno spindulių difraktogramos. Difrakcijos atspindžiai: ◆ – CHAp [PDF: 00-054-0022], * – Na_2HPO_4 [PDF: 01-076-2287], ■ – Ti [PDF: 01-089-5009], ● – TiO_2 [PDF: 01-076-0318].

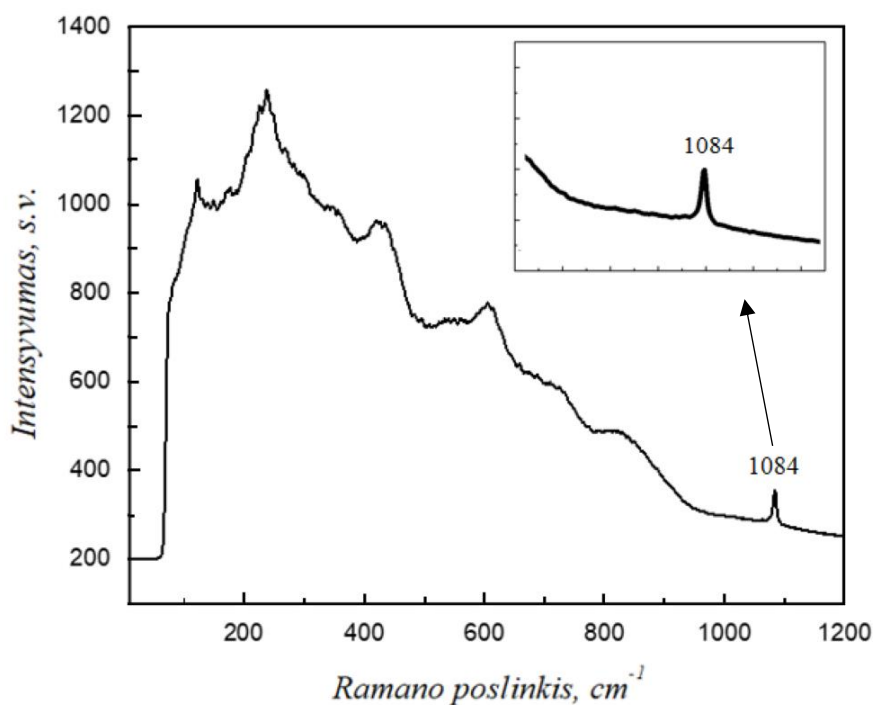
Norint išgauti grynesnį kalcio hidroksiapatitą ir pašalinti susidariusiais Na_2HPO_4 priemaišas, danga buvo papildomai pakaitinta iki 900 °C temperatūros. 32 paveiksle pavaizduotoje Rentgeno spindulių difraktogramoje pastebimos mažai intensyvios CHAp smailės ir kalcio pirofosfato hidratas $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_4$. Taip pat matome, kad padidėjo TiO_2 smailių intensyvumas, kurio susidarymas prie aukštesnių temperatūrų (650 - 900 °C) yra įprastas.



32 pav. Dangos, po papildomo kaitinimo 900 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktograma. Difrakcijos atspindžiai: ◆ – CHAp [PDF: 00-054-0022], ● – TiO₂ [PDF: 01-083-2242] * – Ca₂P₂O₇(H₂O)₄ [PDF: 01-070-4788].

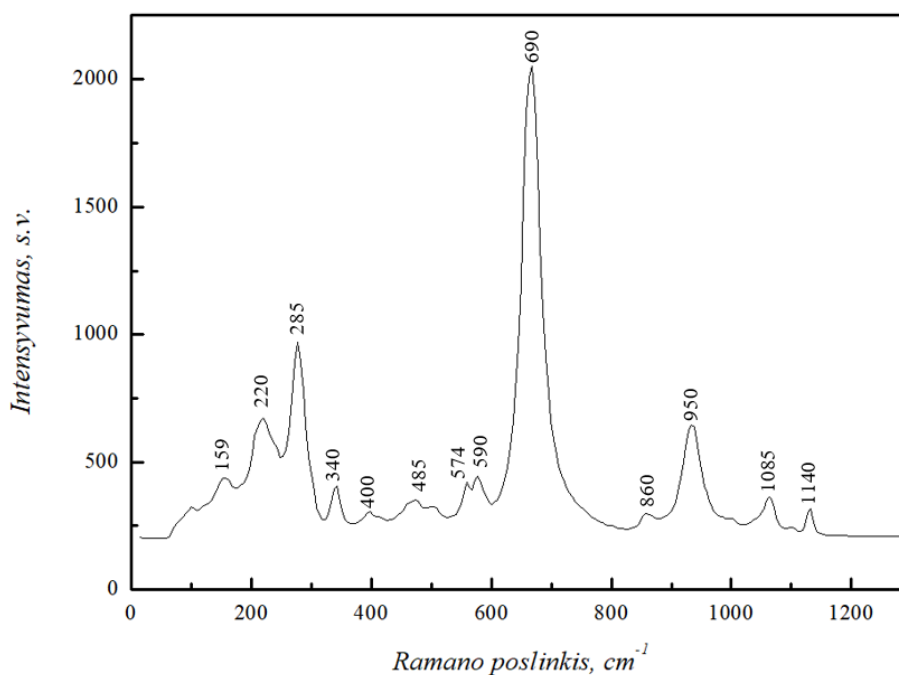
3.2.2. Ramano spektroskopija

33 paveiksle pateiktas Ramano spektras, po 20 dengimų ir kaitinimų, ant titano padėklo. Tirtų mėginių bendrame paviršiuje aptinkamas vientisas CaCO₃ sluoksnis. Spektre stebimas didelis triukšmas, tačiau pastebima viena smailė ties 1084 cm⁻¹, priklausanti susidariusiam kalcio karbonato (CaCO₃) simetriniam tempimui [51].



33 pav. Ramano spektras po 20 dengimų ant titano padėklo.

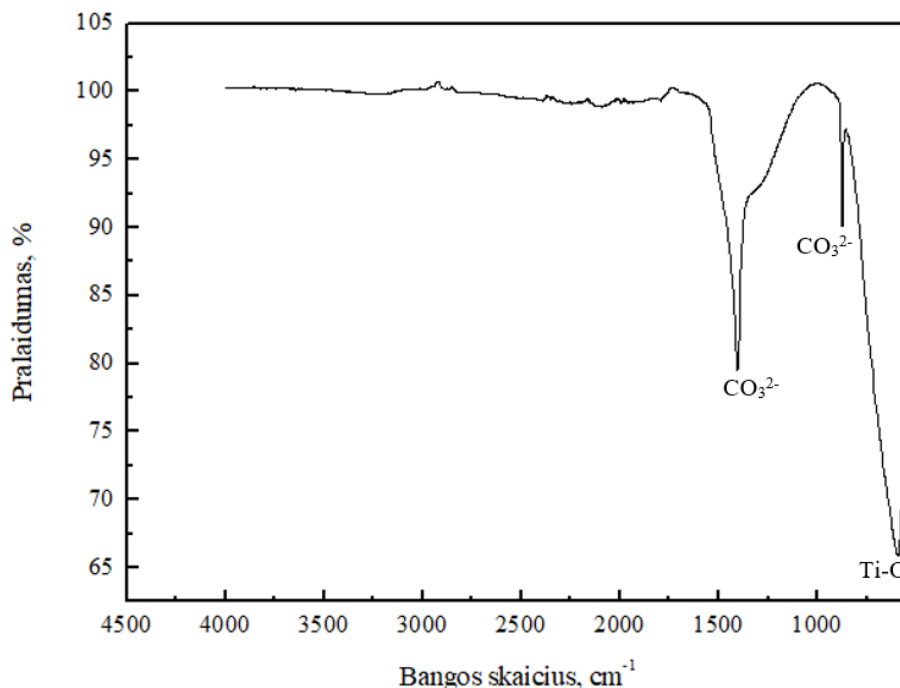
34 paveiksle pavaizduotame Ramano spektre yra užfiksuota fosfatinių grupių virpesių PO_4^{3-} smailės ties 400, 574, 590, 950 ir 1085 cm^{-1} , priklausančios CHAp bei likusioms Na_2HPO_4 priemaišoms. Apie 285 cm^{-1} esanti smailė priskiriama Ca- PO_4 ir Ca-OH ryšiams. Mažiau intensyvi smailė ties 860 cm^{-1} priskiriama HPO_4^{2-} grupei [53]. Visa tai patvirtina, jog zolių-gelių metodu ant titano padėklo susidaro CHAp danga. Taip pat, stebima intensyviausia smailė ties 690 cm^{-1} , kuri priklauso Ti padėklui, o ties 159, 220, 485 esančios smailės priklauso susidariusiam TiO_2 [54, 55]. Gauti Ramano spektroskopijos rezultatai gerai koreliuoja su Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatais.



34 pav. Ramano spektras po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale.

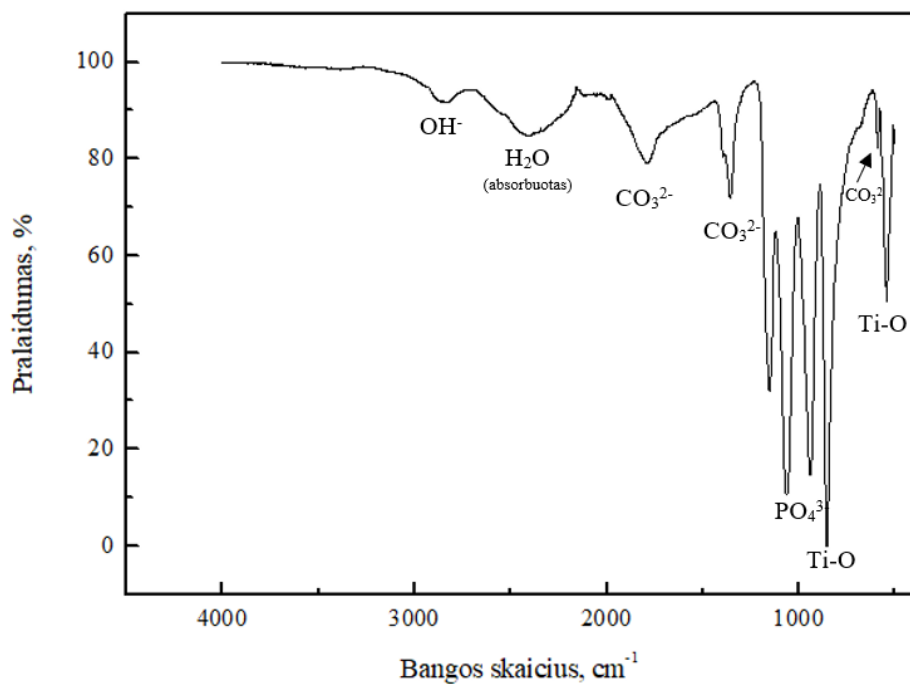
3.2.3. FTIR

35 paveiksle pateikti tiriamų medžiagų FTIR grafikai po 20 dengimo ir kaitinimo procedūrų ant titano padėklo, kuomet susidaro CaCO_3 . Spektuose pastebimos sugerties smailės ties 1411 cm^{-1} ir 879 cm^{-1} gali būti priskirtos asimetrinio CO_3^{2-} valentiniams ir deformaciniams virpesiams [56]. Taip pat yra pastebima signalas ties 590 cm^{-1} , kuris yra priskiriamas metalo oksido, šiuo atveju Ti-O, ryšių valentiniams virpesiams.



35 pav. FTIR spektras po 20 dengimo procedūrų ant titano padėklo.

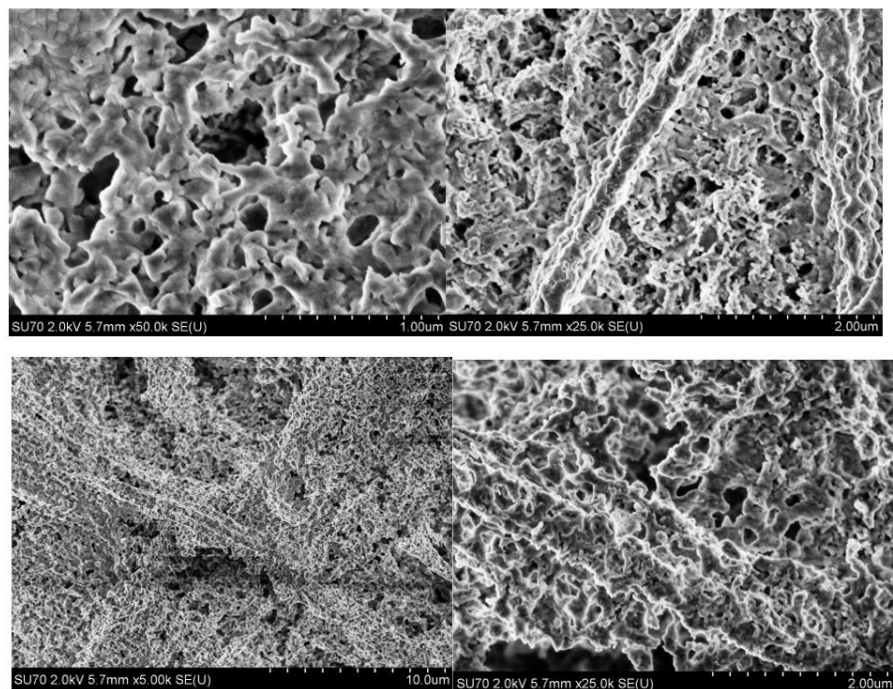
Suformuotų dangų FTIR spektrai po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale yra pateikti 36 paveiksle. FTIR spektruose matomi kalcio hidroksiapatitui būdingi virpesiai, priskiriami OH^- ir PO_4^{3-} grupėms. Šie jonai įrodo kalcio hidroksiapatito buvimą tiriamoje medžiagoje. Taip pat, stebimos absorbcijos smailės ties $1150\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ intervale, priklausančios P-O ryšio apatito PO_4^{3-} grupės virpesiams. Verta paminėti, jog biologiniam CHAp paprastai trūksta kalcio, o jis visada yra pakeičiamas karbonatu, todėl sugerties smailės ties 600 cm^{-1} ir intensyvesnės smailės ties 1460 cm^{-1} ir 1794 cm^{-1} priskiriamos CO_3^{2-} grupėms [57]. Absorbuoto vandens juosta yra gana plati, nuo 2700 cm^{-1} iki 2160 cm^{-1} . Be to, stebimos smailės $1000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ intervale, kurios yra priskiriamos Ti-O ryšio virpesiams. Šie rezultatai patvirtina kalcio hidroksiapatito susiformavimą ant titano dangos.



36 pav. FTIR spektras po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale ant titano padėklo.

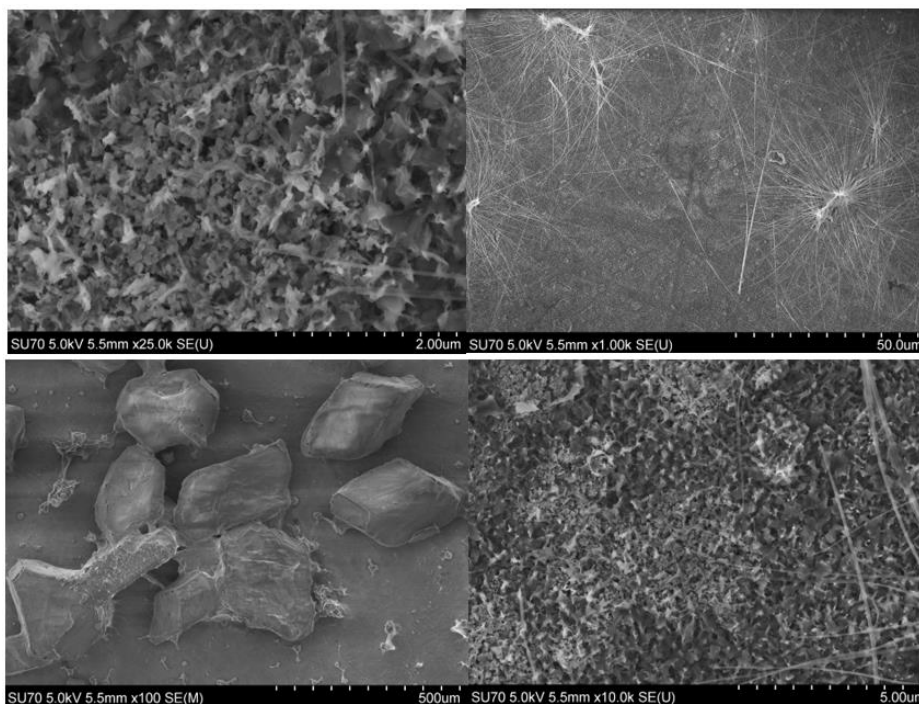
3.2.4. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

37 paveiksle pateiktos susidariusio CaCO_3 , po 20 dengimų, SEM nuotraukos. Susidaręs paviršius yra tolygiai pasiskirstęs, tačiau porėtas. Nepastebima kristalinių sankaupų, kurios buvo matomos ant silicio padėklo. Gauti SEM vaizdai patvirtina, kad ant Ti padėklo suformuoti CaCO_3 sluoksniai dengiasi tolygiau nei ant Si padėklo.



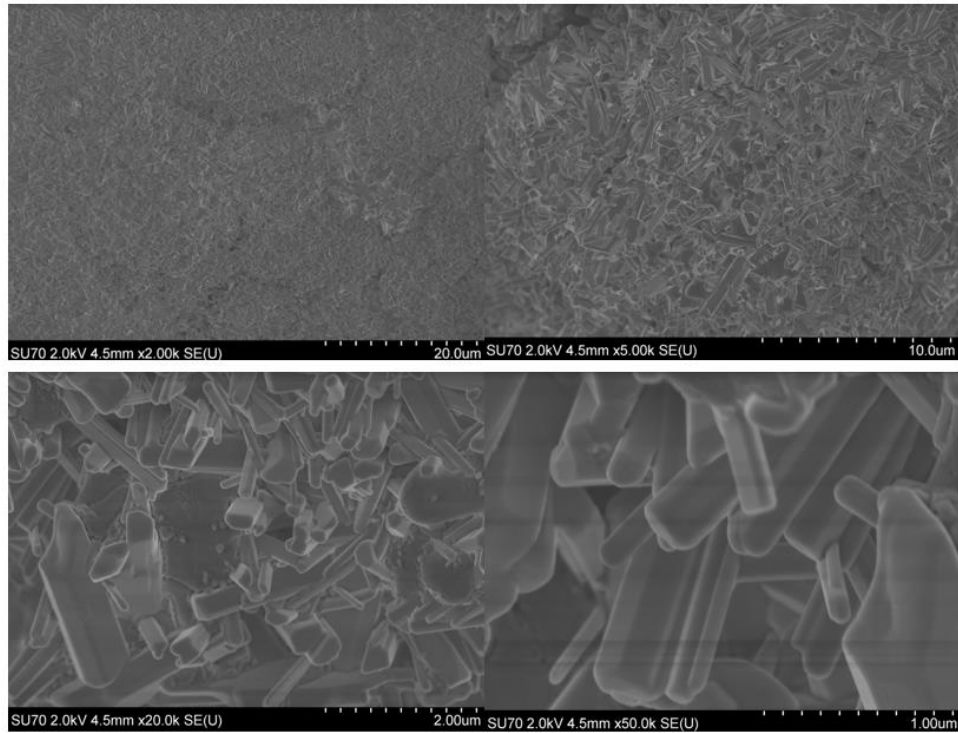
37 pav. SEM nuotraukos po 20 dengimo procedūrų ant titano padėklo.

CHAp dangos, po imersijos Na_2HPO_4 tirpale ant titano padėklo, SEM nuotraukos pateiktos 38 paveiksle. Matyti, jog ant titano paviršiaus susiformavo dendritinės CHAp ir priemaišinės Na_2HPO_4 kristalinių sancaupos. Skirtingai nei naudojant silicio padėklus, ant titano padėklų susiformavo tolygus CHAp paviršius, kuris yra šiurkštus ir porėtas. Tačiau taip pat susiformavo ir kristalų sancaupos, kurios pagal Rentgeno spindulių difrakcijos rezultatus, gali būti priskiriamos Na_2HPO_4 priemaišoms.



38 pav. SEM nuotraukos ant titano dangos po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale.

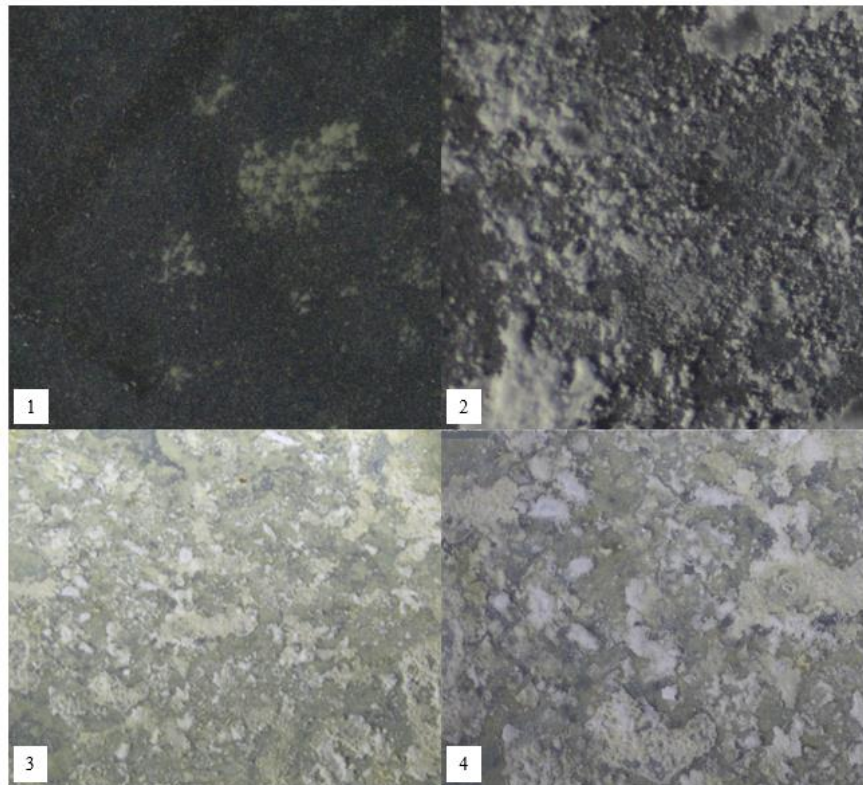
Kaip ir minėta ankščiau, norint išgauti grynesnę CHAp ir pašalinti susidariusiais Na_2HPO_4 priemaišas, tiriama danga po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale buvo papildomai pakaitinta iki $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. 39 paveiksle pateiktos šios dangos SEM nuotraukos. Matoma tolygiai susiformavusi danga, tačiau susidaręs paviršius yra šiurkštus. CHAp kristalų morfologija, keliant temperatūrą iki $900\text{ }^\circ\text{C}$ pasikeitė į ilgus ir smulkius plokštėlinius adatos formos kristalitus.



39 pav. SEM nuotraukos ant titano dangos po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale tirpale ir papildomai pakaitinus 900°C temperatūroje.

3.2.5. Mikroskopija

Papildant SEM analizę, buvo daromos nuotraukos ir Axiomcam 208 Color mikroskopu. 40 paveiksle pateiktos paviršiaus nuotraukos patvirtina dangos susidarymą po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale bei yra matomos priemaišų sankaupos – aglomeratai, lyginant su nepadengtu titano padėklu (40 pav. 1).



40 pav. Mikroskopu atliktos nuotraukos (1 - kaitinta titano danga, 2 - danga po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale, 3,4 - dangos po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale ir papildomai pakaitinus 900°C temperatūroje).

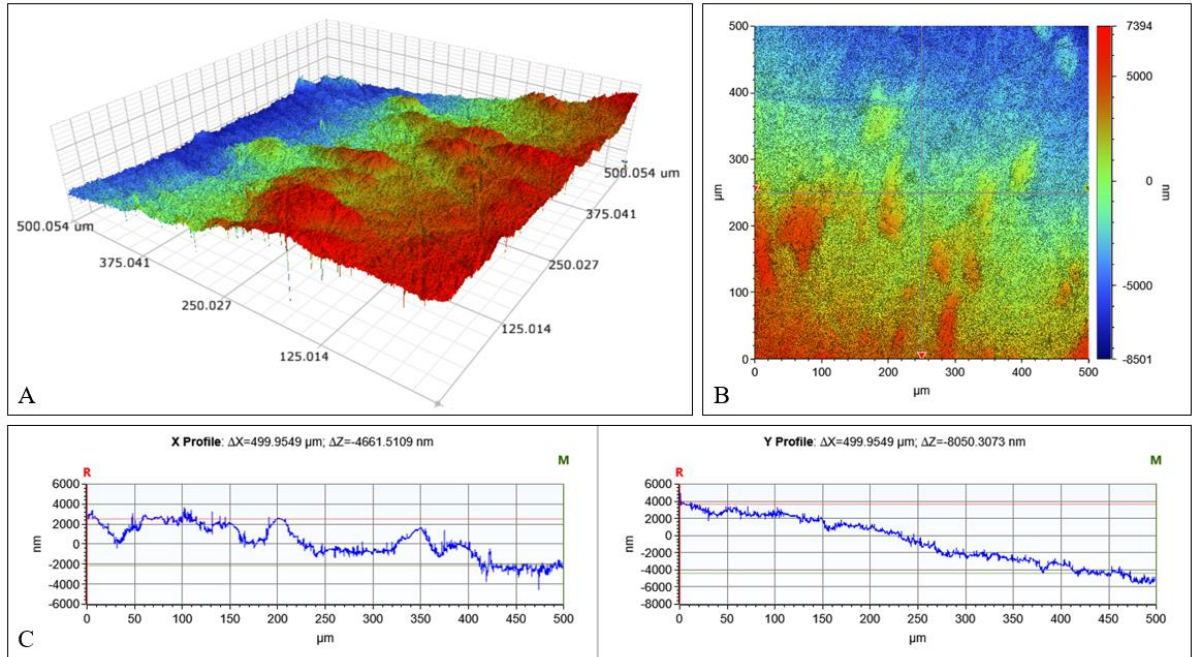
3.2.6. Dangų paviršiaus morfologija

Zolių-gelių metodu nusodintų CHAp dangų paviršiaus morfologija buvo tiriama optiniu 3D profilometru. 41-44 paveiksluose yra pavaizduoti dangų vaizdai. Ši analizė parodė, kad suformuota CHAp danga ant Ti padėklo yra netolygiai pasidengusi bei su aukščio svyravimais. Toks rezultatas koreliuoja su SEM analizės ir mikroskopo dangų vaizdais.

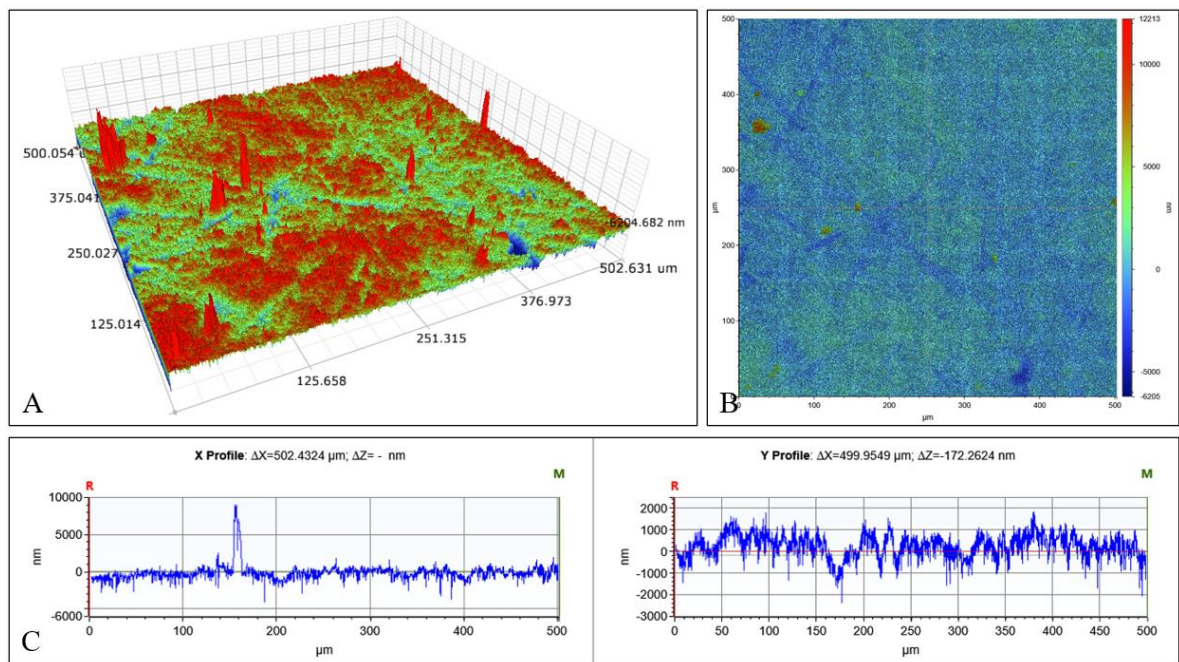
Pastebėta, kad po papildomo kaitinimo paviršiaus šiurkštumas ir vidutinis dangos aukštis padidėja. Didžiausias šiurkštumas (7905 nm) bei vidutinis aukštis (10296 nm) nustatytas dangai, kuri papildomai kaitinta esant $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Didesnis paviršiaus šiurkštumas skatina tvirtesnę implanto sukibimą su kauliniu audiniu, tačiau tokie paviršiai sulaiko bakterijas, kas ilgainiui paskatina mikroorganizmų bioplėvelės susidarymą [58]. Tačiau iš RSD analizės žinoma, jog ant ant titano padėklo susidarė TiO_2 , kuris yra laikomas patraukliu antimikrobinu junginiu dėl to, kad jis yra chemiškai stabilus ir netoksiškas. Tyrimai yra atskleidę, jog šis metalo oksidas pasižymi puikiomis priešgrybėlinėmis ir antibakterinėmis savybėmis prieš gram-teigiamas ir gram-neigiamas bakterijas [59].

6 lentelė. Optiniu profilometru gauti matavimo duomenys.

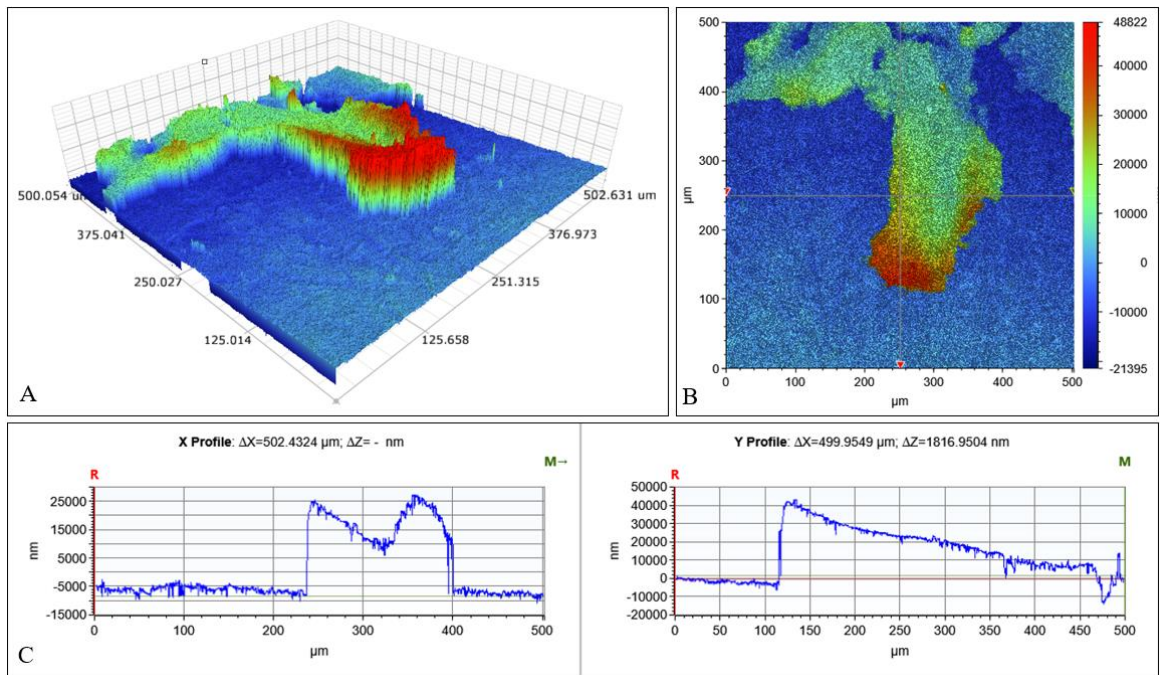
	Vidutinis aukštis, nm	Paviršiaus šiurkštumas (R_a), nm
Titano danga	2953	2591
Susiformavęs CaCO_3	689	487
Po 28 d. imersijos fosfatiniame tirpale	9569	6954
Papildomai pakaitinus dangą 900°C temp.	10296	7905



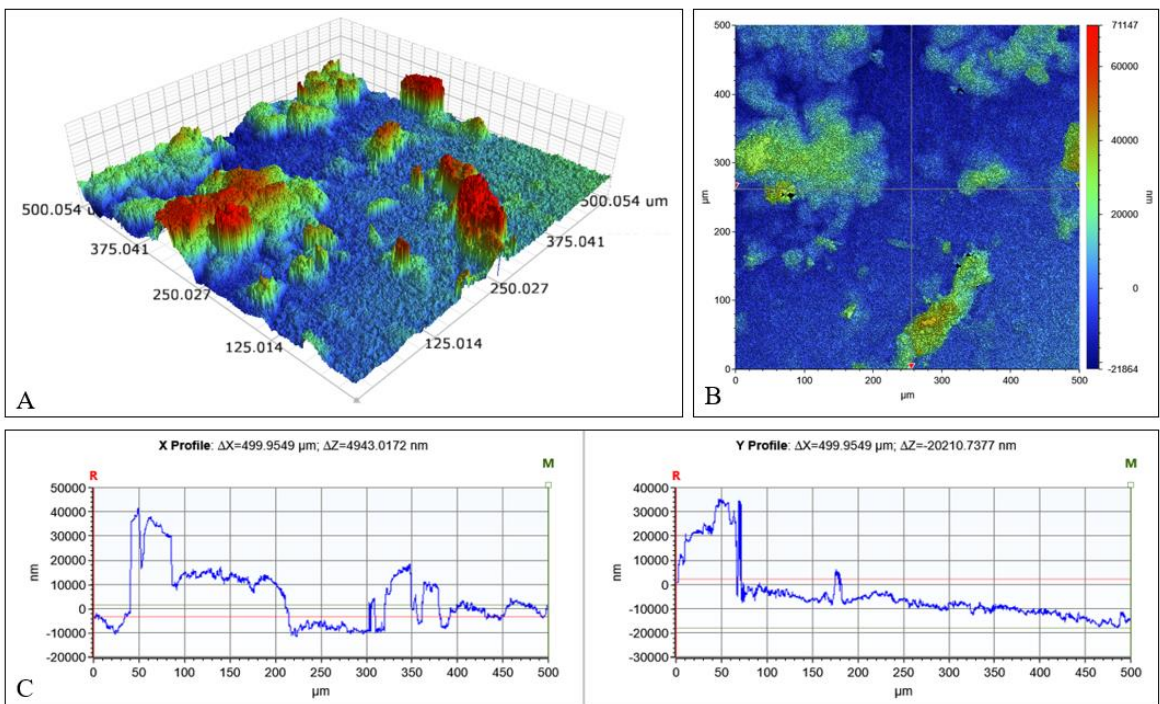
41 pav. Kaitintos titano dangos optiniai 3D (A), 2D kontūrinis (B) ir šiurkštumo (C) profiliai.



42 pav. CaCO_3 dangos suformuotos ant titano padėklo, po 20 dengimų procedūrų, optiniai 3D (A), 2D kontūrinis (B) ir šiurkštumo (C) profiliai.



43 pav. Dangos po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale optiniai 3D (A), 2D kontūrinis (B) ir šiurkštumo (C) profiliai.

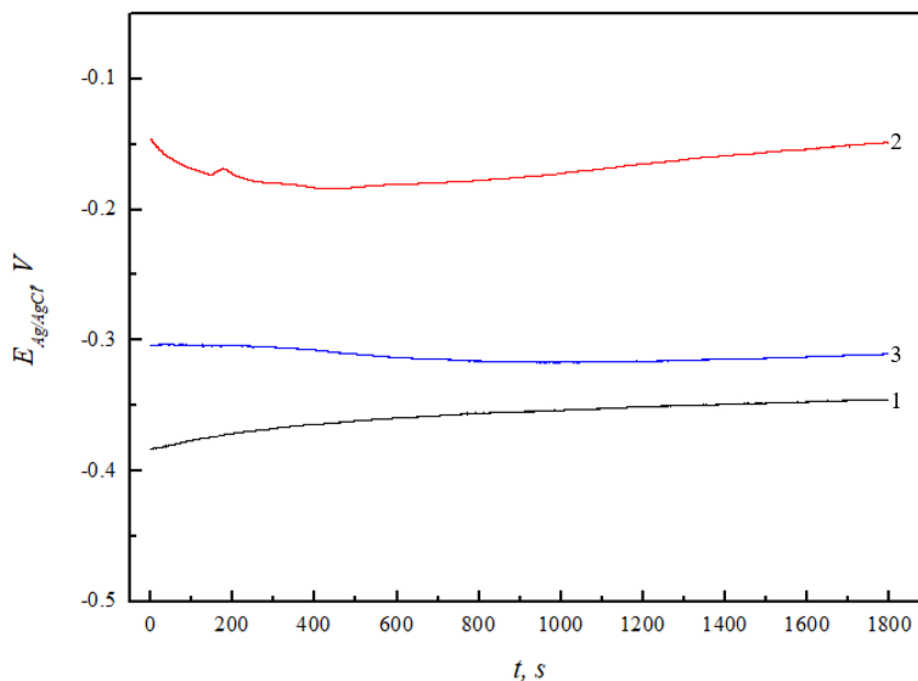


44 pav. CHAp dangos po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale ir papildomai pakaitinus 900°C temperatūroje optiniai 3D (A), 2D kontūrinis (B) ir šiurkštumo (C) profiliai.

3.2.7. Titano padėklo padengto CHAp dangomis elektrocheminiai tyrimai

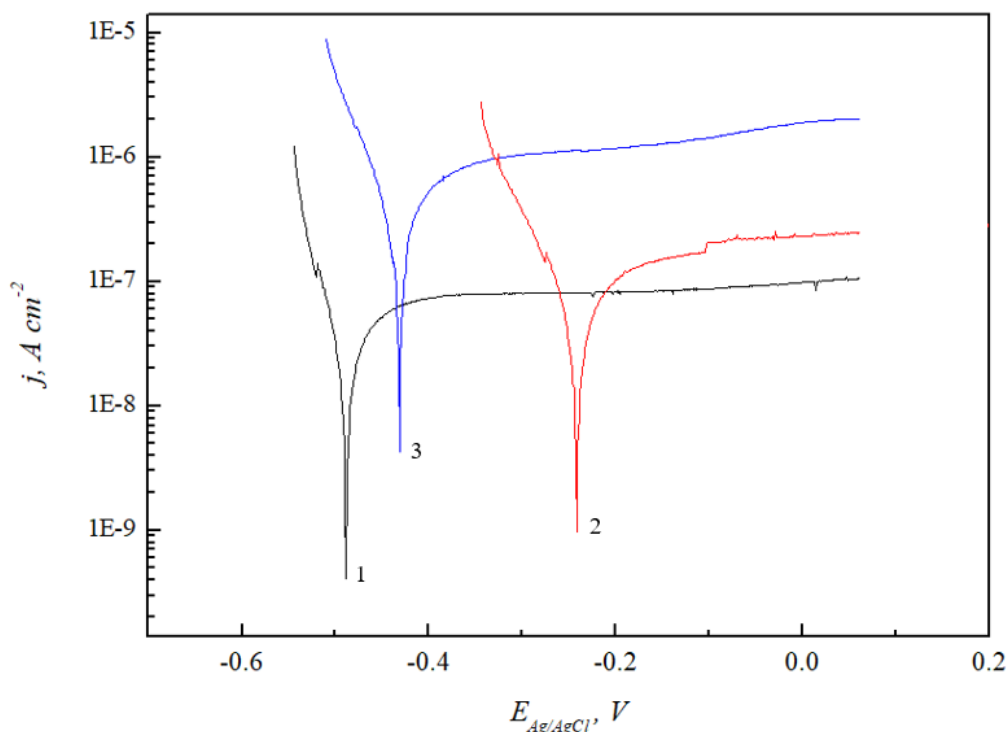
Tiriant titano padėklų, padengtų kalcio hidroksiapatito dangomis, korozinę elgseną, visų pirma buvo išmatuotos mėginių atviros grandinės potencialų (E_{ocp}) priklausomybės nuo laiko Hankso balansiniame druskų tirpale (45 pav.). Atviros grandinės potencialas – tai parametras, kuris apibūdina tirpale esančio tiriamo mėginio, šiuo atveju darbinio elektrodo, santykinį korozinį stabilumą. Parametro E_{ocp} stacionarumas parodo, jog visi procesai, lemiantys jo dydį, yra stacionarioje būsenoje, o savaime vykstančių reakcijų greičiai nusistovėję, tiriamas elektrodo paviršius yra stabilus.

Kaip matyti iš 45 paveikslą, suformuotų CHAp dangų po 28 dienų imersijos Na_2HPO_4 tirpale, pradiniam imersijos etape, elektrodo E_{ocp} vertės neigiamėja, sumažėja iki ~ -0.18 V. Toks atviros grandinės potencialo neigiamėjimas rodo, jog korozinis aktyvumas didėja, kuris yra susijęs su apsauginio sluoksnio, šiuo atveju susiformavusios CHAp dangos, suardymu. Po 7 minučių darbinio elektrodo E_{ocp} pradeda dreifuoti į teigiamesnių verčių zoną ir pasiekia kvazi-stacionarią vertę. Šiuo atveju formuojasi naujas pasyvacinis sluoksnis tiriamo elektrodo paviršiuje. Pakaitinus titano dangą iki 900 °C temperatūros, atviros grandinės potencialas E_{ocp} nedaug pakinta didėjant ekspozicijos laikui. Pastebima, jog kvazistacionarią vertę ši danga pasiekė po ~ 6 min, pasyvacinis sluoksnis susiformavo gana greitai, o tai rodo suformuotos dangos stabilumą. Nepadengto titano padėklo E_{ocp} potencialas pradiniam imersijos etape pradeda teigiamėti ir po ~ 11 min nusistovi tiriamo elektrodo laike nekintanti atviros grandinės potencialo E_{ocp} vertė. Tai rodo, jog susidaro pasyvacinis sluoksnis, tačiau jis yra mažiau stabilus. Matome, jog E_{ocp} verčių skirtumas tarp tiriamų mėginių yra nedidelis, o tai rodo, kad suformuotos kalcio hidroksiapatito dangos yra porėtos.



45 pav. Titano/CHAp padėklų E_{ocp} potencialo priklausomybės nuo ekspozicijos laiko Hankso tirpale. 1 – kaitintas titano padėklas, 2 – po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale, 3 – po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale ir papildomai pakaitinus 900 °C temperatūroje.

Suformuotų kalcio hidroksiapatito dangų ant titano padėklų korozijos greičio įtaka Hankso balansiniame druskų tirpale buvo įvertinta pagal elektrodų Tafelio priklausomybes. Kai elektrodų atviros grandinės potencialas (E_{ocp}) pasiekė kvazi-stacionarias vertes, tuomet buvo užrašytos Tafelio poliarizacinės kreivės, kurios yra pateiktos 46 paveiksle. Palyginimui yra pateikta ir kaitinto titano padėklo, kuris yra nepadengtas CHAp danga, Tafelio priklausomybė. Korozijos greičiai (j_{kor}) nustatomi ekstrapoliuojant iš tiesinių katodinių ir anodinių Tafelio priklausomybės intervalų į E_{ocp} . Nustatyti korozijos greičiai yra pateikti 7 lentelėje. Nors titano padėklo padengimas CHAp sluoksniu padidino korozijos potencialą, kreivės yra pasislinkusios link teigiamesnių verčių, tačiau korozijos srovės tankis išaugo, o tai rodo aktyvesnį korozinį procesą. Taip pat 7 lentelėje yra pateikti ir tiriamų mėginių katodiniai (b_k) ir anodiniai (b_a) Tafelio priklausomybių polinkiai. Iš apskaičiuotų verčių matyti, kad titano padėklai po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale, charakterizuojami didesnėmis, nei nepadengto titano padėklo, b_k vertėmis. Gautų dangų anodinis Tafelio priklausomybės polinkis sumažėjo, lyginant su titano padėklo. Labiausiai b_a sumažėjo dangos, kuri buvo suformuota po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale ir papildomai kaitinta $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Kaip ir minėta anksčiau, iš 46 paveiksle pateiktos Tafelio priklausomybės, galima matyti, jog padengtų CHAp dangomis elektrodų koroziniai potencialai (E_{ocp}) pasislinko link teigiamesnių verčių lyginant su nepadengtu titano padėklu (1 kreivė). Didžiausias teigiamas postūmis nustatytas CHAp dangai po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale. Dangos, kuri buvo papildomai pakaitinta $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, elektrodo E_{ocp} buvo mažesnis. Įtakos tam gali turėti dangų porėtumas, kuris netrukdo Hankso balansiniam druskų tirpalui kontaktuoti su metalu ir vykti korozijai.



46 pav. Tafelio priklausomybės. 1 – kaitintas titano padėklas, 2 – po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale, 3 – po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale ir papildomai pakaitinus $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

7 lentelė. Tiriamų dangų koroziniai parametrai.

Bandinys	b_k, V	b_a, V	j_{corr}, A·cm⁻²
Kaitintas Ti padėklas	0,0209	0,0163	2,27 · 10 ⁻⁸
Danga po 28 d. imersijos Na₂HPO₄ tirpale	0,0302	0,0154	3,34 · 10 ⁻⁸
Danga po 28 d. imersijos Na₂HPO₄ tirpale ir papildomai pakaitinus 900°C temperatūroje	0,0420	0,0106	1,82 · 10 ⁻⁷

IŠVADOS

1. Vandeningas zolių-gelių metodas, naudojant žemas temperatūras, buvo sėkmingai pritaikytas susintetinti kalcio hidroksiapatito dangas ant silicio ir titano padėklų. Sluoksniams suformuoti taikytas sukimo dengimo metodas. Nustatyta, kad dangos geriau susiformuoja naudojant titano padėklus.
2. Rentgeno difrakcinės analizės, FTIR, Ramano spektroskopijos, SEM, 3D optinio profilometro metodais įvertinta suformuotų CHAp dangų struktūra, fazinis grynumas ir morfologija.
3. Nustatyta, jog ant silicio padėklo susiformavo CHAp danga, o ant titano padėklo – CHAp su Na_2HPO_4 priemaišomis. Susidariusios CHAp dangos yra netolygios, porėtos, stambiakristalės ir su dideliais aukščio svyravimais. Pastebėta, kad naudojant titano padėklus, susiformuoja tolygesnė kalcio hidroksiapatito danga, nei naudojant silicio padėklus.
4. Elektrocheminiais tyrimo metodais (atviros grandinės potencialo ir Tafelio priklausomybių matavimais) įvertinta zolių-gelių metodu gautų CHAp dangų ant titano padėklo įtaka korozinei elgsenai Hankso tirpale. Nustatyta, jog CHAp danga padidina titano padėklo atsparumą korozijai. Geriausiais parametrais pasižymėjo suformuota danga po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale. Taip pat, elektrocheminių tyrimų korozinės elgsenos ir parametrų analizė rodo, jog zolių-gelių metodu gautų CHAp dangų apsauginė geba nėra didelė ir gali būti padidinta tik suformavus tolygaus storio kalcio hidroksiapatito dangą.

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Greta Briedytė

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**KALCIO HIDROKSIAPATITO DANGŲ ANT SILICIO IR TITANO
PADĖKLŲ SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ METODU**

SANTRAUKA

Nuolatos siekiant geresnės gyvenimo kokybės bei senstant žmonių populiacijai atsiranda ir geresnės sveikatos priežiūros poreikis. Dėl to kyla didesnis poreikis kaulų implantams, kaulų implantų dalims bei dantų implantams. Metaliniai implantai yra plačiai taikomi medicinoje dėl savo unikalių mechaninių savybių ir ilgaamžiškumo. Kalcio hidroksiapatitas yra vienas pagrindinių kaulinio audinio sudedamųjų dalių, todėl metalas, padengtas CHAp sluoksniu, pasižymi daug geresniu biosuderinamumu, osteointegracija ir biologiniu suaugimu su aplink esančiais audiniais. Biosuderinamumas yra ypač svarbus, kadangi implanto sudėtis gali sukelti uždegiminę reakciją žmogaus organizme. Komplikacijos dažniausiai atsiranda vykstant implanto korozijai, susidėvimui ar lūžiui. Šio magistro baigiamojo darbo tikslas buvo žematemperatūriniu zolių-gelių būdu suformuoti kalcio hidroksiapatito (CHAp) dangas ant silicio ir titano padėklų, struktūriniais ir elektrocheminiais metodais charakterizuoti suformuotų dangų struktūrą, morfologiją ir korozinę elgseną balansiniame Hankso druskų tirpale. Pirmiausia silicio ir titano padėklai buvo padengti sukimo dengimo metodu CaCO_3 , o vėliau eksponuojami 1 M Na_2HPO_4 tirpale 28 dienas 80 °C temperatūroje, kad susiformuotų CHAp. Rentgeno difrakcinės analizės, FTIR, Ramano spektroskopijos, SEM, mikroskopijos, 3D optinio profilometro metodais įvertinta suformuotų CHAp dangų struktūra ir morfologija. Nustatyta, jog ant silicio padėklo susiformavo CHAp danga, o ant titano padėklo – CHAp su Na_2HPO_4 priemaišomis. SEM ir 3D optinės mikroskopijos metodais nustatyta, kad susidariusios CHAp dangos yra netolygios, porėtos, stambiakristalės ir su dideliais aukščio svyravimais. Pastebėta, kad naudojant titano padėklus, susiformuoja tolygesnė kalcio hidroksiapatito danga, nei naudojant silicio padėklus. Taip pat elektrocheminiais tyrimo metodais įvertinta suformuotų CHAp dangų ant titano padėklo korozinė elgsena. Nustatyta, jog CHAp danga padidina titano padėklo atsparumą korozijai. Geriausiais parametrais pasižymėjo suformuota danga po 28 d. imersijos Na_2HPO_4 tirpale. Ši korozinės elgsenos ir parametrų analizė parodė, jog suformuotų CHAp dangų apsauginė geba yra nedidelė ir gali būti pagerinta tik sėkmingai suformavus tolygaus storio kalcio hidroksiapatito dangą.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF NON-ORGANIC CHEMISTRY

Greta Briedytė

Chemistry
Master thesis

SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROXYAPATITE COATINGS ON SILICON AND TITANIUM SUBSTRATES BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

The need for better health care is constantly arising to achieve a better quality of life and an aging population. As a result, there is a need for bone implants, parts of bone implants and dental implants. Metal implants are widely used in medicine due to their unique mechanical properties and durability. Calcium hydroxyapatite is one of the major constituents of bone tissue, making the metal coated with the CHAp layer much better in terms of biocompatibility, osteointegration and biological adhesion with surrounding tissues. Biocompatibility is particularly important because the composition of the implant can cause an inflammatory reaction in the human body. Complications usually occur during implant corrosion, wear or fracture. The aim of this master's thesis was to coat calcium hydroxyapatite (CHAp) coatings on silicon and titanium substrates by low – temperature sol – gel method, characterize the structure, morphology and corrosive behavior of coated coatings in that Hanks' salt solution by structural and electrochemical methods. The silicon and titanium substrates were first coated with CaCO_3 by a spin coating method and then exposed to 1 M Na_2HPO_4 for 28 days at 80 ° C to form CHAp. Structure and morphology of CHAp coatings was evaluated by X-ray diffraction analysis, FTIR, Raman spectroscopy, SEM, 3D optical profilometer methods. CHAp coating was found to form on the silicon substrate and on the titanium substrate – CHAp with Na_2HPO_4 impurities. SEM and 3D optical microscopy methods showed that the CHAp coatings are uneven, porous, coarse-grained and with large height fluctuations. It has been observed that the use of titanium substrates results in a more uniform coating of calcium hydroxyapatite than the use of silicon substrates. The corrosive behavior of CHAp coatings on a titanium substrate was also evaluated by electrochemical methods. CHAp coating has been found to increase the corrosion resistance of titanium. The best parameters of the coating were achieved after 28 days immersion in Na_2HPO_4 solution. This analysis of the corrosive behavior shows that the protective capacity of the CHAp coatings is not high and can only be increased after the successful formation of a uniformly thick calcium hydroxyapatite coatings.

LITERATŪRA

- [1] T. Habibah, D. Amlani, M. Brizuela, „Hydroxyapatite dental material”, *StatPearls Publishing, Treasure Island (FL)*, 2018.
- [2] B.L. Thi, R. Shi, B.D. Long, S. Ramesh, X.L. Shi, Y. Sugiura, K. Ishikawa, „Biological responses of MC3T3-E1 on calcium carbonate coatings fabricated by hydrothermal reaction on titanium”, *Biomed. Mater.*, vol. 15, 2020.
- [3] A.K. Teotia, D.B. Raina, C. Singh, N. Sinha, H. Isaksson, M. Tagil, L. Lidgren, A. Kumar, „Nano-Hydroxyapatite Bone Substitute Functionalized with Bone Active Molecules for Enhanced Cranial Bone Regeneration”, *ACS Appl. Mater. Interf.*, vol. 9, 2017.
- [4] A. Szewczyk, A. Skwira, M. Ginter, D. Tajer, M. Prokopowicz, „Microwave-Assisted Fabrication of Mesoporous Silica-Calcium Phosphate Composites for Dental Application. *Polymers*”, 2021.
- [5] S.M. Zakaria, S.H. Zein, M.R. Othman, F. Yang, J.A. Jansen, „Nanophase hydroxyapatite as a biomaterial in advanced hard tissue engineering: a review”, *Tissue Eng. Part B Rev.*, vol. 19, 2013.
- [6] T. Debnath, A. Chakraborty, T.K. Pal, „A clinical study on the efficacy of hydroxyapatite - Bioactive glass composite granules in the management of periodontal bony defects”, *J. Indian Soc. Periodontol.*, vol.18, pp. 593-600, 2014.
- [7] Standring, S. *Gray’s Anatomy e-Book: The Anatomical Basis of Clinical Practice*; Elsevier Health Sciences, 2015; ISBN 0-7020-6851-9.
- [8] Florencio-Silva et al., „Biology of Bone Tissue: Structure, Function, and Factors That Influence Bone Cells”, *BioMed Res.* pp. 1–17, 2015.
- [9] Tang, S.Y., „Natural composites: The structure-function relationships of bone, cartilage, tendon/ligament, and the intervertebral disc. In *Biomedical Composites*”, *Elsevier*, pp. 1–16, 2017.
- [10] Muster, D., „Biomatériaux En Chirurgie Orale et Maxillofaciale (I)”, *Chir. Orale Maxillo-Faciale*, 2014.
- [11] Liu X *et al.*, „Type III Collagen Is Crucial for Collagen I Fibrillogenesis and for Normal Cardiovascular Development”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1997
- [12] Rho, J.-Y.; Kuhn-Spearing, L.; Zioupos, P. „Mechanical Properties and the Hierarchical Structure of Bone”, *Med. Eng. Phys.*, pp. 92–102, 1998.
- [13] K. Fox, P.A. Tran, N. Tran, „Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite”, *ChemPhysChem*, 2012.
- [14] R.Y. Whitehead, L.C. Lucas, W.R. Lacefield, „The effect of dissolution on plasma sprayed hydroxylapatite coatings on titanium”, *Clinical Materials*, pp. 31-39, 1993.
- [15] L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Gross, A. Kucuk, „Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review”, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 58, pp. 570-592, 2001.
- [16] Hydroxyapatite. Prieiga per: www.chemtube3d.com/sshydroxyapatite/ (žr. 2022-04-15).
- [17] S.V. Dorozhkin et al., „Calcium orthophosphates: Occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications”, *Biomatter*, vol. 1, pp. 121-164, 2011.
- [18] M. Akram, R. Ahmed, I. Shakir, W.A.W. Ibrahim, R. Hussain, „Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources”, *Mater. Sci.*, vol. 49, 2014.
- [19] D. Milovac, T.C. Gamboa-martinez, M. Ivankovic, G. Gallego, H. Ivankovic, „PCL-coated hydroxyapatite scaffold derived from cuttle fish bone : in vitro cell culture studies”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 42, pp. 264-272, 2014.
- [20] N.A.S. Mohd Pu'ad, P. Koshy, H.Z. Abdullah, M.I. Idris, T.C. Lee, „Syntheses of hydroxyapatite from natural sources”, *Heliyon*, Volume 5, Issue 5, 2019.
- [21] Eliaz, N. and N. Metoki, „Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications”, *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017.
- [22] Ma, G., & Liu, X. Y., „Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic?”, *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 2991–2994, 2009.
- [23] H. Shunbo *et al.*, „Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory”, *RSC Advances*, 2017.
- [24] Kalita, S.J., A. Bhardwaj, and H.A. Bhatt, „Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering”, *Materialas Science and Engineering*, vol 27, pp. 441-449, 2007.

- [25] Dorozhkin, Sergey V., „Calcium Orthophosphate-Based Bioceramics”, *Materials*, vol. 6, 2013.
- [26] Best SM, Porter AE, Thian ES, Huang J., „Bioceramics: Past, present and for the future“, *Eur Ceram Soc*, vol. 28, pp. 1319–1327, 2008.
- [27] M. Roy, A. Bandyopadhyay, S. Bose, „Ceramics in Bone Grafts and Coated Implants”, *Materials for Bone Disorders*, 2017.
- [28] Saad B. H. Farid, „Bioceramics: For Materials Science and Engineering“, 2018.
- [29] Jayaswal, Gaurav P *et al.*, “Bioceramic in dental implants: A review”, *Journal of Indian Prosthodontic Society*, vol. 10, 2010.
- [30] Sonekar, M.M. and W.S. Rathod, „An experimental investigation on tribological behavior of bio-implant material (SS-316 l & Ti6Al4V) for orthopaedic applications“, *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [31] Andersen, P.J., „Metals for Use in Medicine, in Comprehensive Biomaterials“, 2017.
- [32] Wilson, J. *et al.*, „Metallic biomaterials: State of the art and new challenges“, *Fundamental Biomaterials: Metals*, 2018.
- [33] Mizeras D., Valiulis A.V., Šešok A., Griškevičius J., „Implantų ir audinių regeneracijos karkasų medžiagų analizė“, *Technika. Vilnius: Vilniaus Gedimino technikos universitetas*, vol. 6, no. 6, pp. 654-660, 2014.
- [34] Betty Leon, John A. Jansen, „Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants“, 2009.
- [35] Jan Ödman, Ulf Lekholm, Torsten Jemt, Per-Ingvar Brånemark, Birgit Thilander, „Osseointegrated titanium implants—a new approach in orthodontic treatment“, *European Journal of Orthodontics*, Vol. 10, Issue 2, 1988.
- [36] Prieiga per: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=221> (žr. 2022-05-02).
- [37] Yoshiki Oshida, „2 - Materials Classification“, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials (Second Edition)*, pp. 9-34, 2013.
- [38] ŠULČIUS, Algirdas, GRIŠKONIS Egidijus, „Metalų korozija ir dekoratyvinis metalų apdorojimas“, 1-oji laida, *Kaunas: Technologija*, 2019.
- [39] L.-L. Chen, Y.-H. Gu, F. Chen, W. Yue, H.-D. Wang and L. Zhang, „Influence of HA in the electrolyte on the properties and corrosion behavior of MAO Ca/P coating“, *Materials and Corrosion*, vol. 67, 2015.
- [40] Plazminis purškimas ir jo taikymas (2015). Prieiga per: www.mgmf.ktu.edu/news/plazminis-purskimas-ir-jo-taikymas/ (žr. 2022-05-02).
- [41] Raimonda LUKAUSKAITĖ, Jonas GARJONIS, Olegas ČERNAŠĖJUS, „Plazminio purškimo procesų tyrimas baigtinių elementų metodu“, 2014.
- [42] R. Puurunen, „Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminium/water process“, *Journal of Applied physics*, vol. 97, 2005.
- [43] Surmenev R., Surmeneva M., Grubova I., Chernozem R., Krause B., Baumbach T., Loza K., Epple M. „RF magnetron sputtering of a hydroxyapatite target: A comparison study on polytetrafluorethylene and titanium substrates“, *Appl. Surf. Sci.*, 2017.
- [44] A. Šulčiūtė, E. Valatka, „Cinko–kobalto oksidinių dangų sintezė, sudėtis ir fotoelektrocheminis aktyvumas“, *Cheminė technologija*, Nr. 1–2 (57), 2011.
- [45] N. Y. Mostafaa, M. M. Kamelb, „Enhancement of Adhesion Bonding between Titanium Metal and Electrodeposited Calcium Phosphate“, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, vol. 52, No. 6, pp. 520–523, 2016.
- [46] C. J. Brinker and G. W. Scherer, „Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“, *San Diego: Academic Press*, 1990.
- [47] Yilbas, B.S., A. Al-Sharafi, and H. Ali, „Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning, in Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility“, 2019.
- [48] A. Zarkov, A. Stanulis, J. Sakaliuniene, S. Butkute, B. Abakeviciene. T. Salkus, S.Tautkus, A. F. Orliukas, S.Tamulevicius, A. Kareiva, „ On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study“, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, vol. 76, pp. 309–319, 2015.
- [49] Prieiga per: http://web.vu.lt/ff/a.poskus/files/2012/11/Rentg_pav2.pdf (žr. 2022-05-02).
- [50] Sawada, M., Sridhar, K., Kanda, Y. *et al.*, „Pure hydroxyapatite synthesis originating from amorphous calcium carbonate“, *Sci Rep 11*, 2021.

- [51] Donnelly, Fearghal & Purcell-Milton, Finn & Framont, Vincent & Cleary, Olan & Dunne, Peter & Gun'ko, „Synthesis of CaCO₃ nano- and micro- particles by dry ice carbonation“, *Chem. Commun.*, 2017.
- [52] Usinskas, P., Stankeviciute, Z., Niaura, G., Maminskas, J., Juodzbaly, G., & Kareiva, A., „Sol-gel processing of calcium hydroxyapatite thin films on silicon nitride (Si₃N₄) substrate“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 83(2), pp. 268–274, 2017.
- [53] Raii, Mohamed, „Formulation, characterization and implementation of Permeable Reactive Barrier (PRB) made of calcium phosphate“, 2012.
- [54] „Characterization of TiO₂ Nanopowders by Raman Spectroscopy“, vol. 35, Issue 2, pp. 41–49, June 2020.
- [55] Prieiga per: <https://archive.conscientiabeam.com/index.php/64/article/view/1871/4751> (žr. 2022-05-02).
- [56] Legodi, M.A.; Waal, D.D.; Potgieter, J.H.; Potgieter, S.S., „Rapid determination of CaCO₃ in mixtures utilising FT-IR spectroscopy“, *Miner. Eng.*, vol. 14, pp. 1107–1111, 2011.
- [57] L. Berzina-Cimdina and N. Borodajenko, „Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy“, *Riga Technical University, Institute of General Chemical Engineering*, 2012.
- [58] Kligman, Stefanie *et al.*, „The Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration and Biofilm Formation“, *Journal of clinical medicine*, vol. 10, April 2021.
- [59] de Dicastillo, Carol *et al.*, „Antimicrobial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles“, *Antimicrobial Resistance - A One Health Perspective, IntechOpen*, 2020.
- [60] Glenske, K., Donkiewicz, P., Köwitsch, A., Milosevic-Oljaca, N., Rider, P., Rofall, S., Franke, J., Jung, O., Smeets, R., Schnettler, R., *et al.*, „Applications of Metals for Bone Regeneration“, *Int. J. Mol. Sci.*, 2018.