

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Vilma
JONAUSKĖ

Kalcio hidroksiapatito dangų ant
nerūdijančio plieno padėklų sintezė
ir padėklų paviršiaus modifikavimo
įtakos dangų kokybei tyrimas

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Gamtos mokslai,
chemija N 003

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2013–2019 metais Vilniaus universitete.

Moksliniai vadovai:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003) (nuo 2013-10-01 iki 2015-06-14).

Prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003) (nuo 2015-06-15 iki 2019-12-01).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Albertas Malinauskas** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

prof. dr. Teppei Yamada (Kyushu universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003);

doc. dr. Aušra Valiūnienė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2019 m. gruodžio mėn. 20 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje (141 kab.). Adresas: Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius, Lietuva. Tel.: +370 (5) 219 3108; el. paštas: info@chgf.vu.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, FTMC Chemijos instituto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendarius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTRE OF PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Vilma
JONAUSKĖ

Synthesis of calcium hydroxyapatite coatings on the stainless steel substrates and investigation of influence of substrates surface modification on the quality of coatings

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Chemistry N 003

VILNIUS 2019

The dissertation was carried out from 2013 to 2019 at Vilnius University.

Scientific supervisors:

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003) (From 2013-10-01 to 2015-06-14).

Prof. Dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003) (From 2015-06-15 to 2019-12-01).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas (Centre for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Members: (members listed in alphabetical order of surnames)

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003);

Prof. Dr. Teppei Yamada (Kyushu University, Natural Sciences, Chemistry – N 003)

Prof. Habil. Dr. Eugenijus Norkus (Centre for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003);

Assoc. Prof. Dr. Aušra Valiūnienė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p.m. on the 20 December, 2019 in the Auditorium of Inorganic Chemistry (room 141) of the Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University. Address: Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania. Tel.: +370 (5) 219 3108; e-mail: info@chgf.vu.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Centre for Physical Sciences and Technology, as well as online at VU website: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiuikalendorius

ĮVADAS

Dėka gerėjančių gyvenimo sąlygų ir sveikatos priežiūros sistemos, žmonių gyvenimo trukmė pastoviai ilgėja. Senėjančios populiacijos sveikatos poreikiams patenkinti reikia vis geresnės medicininės infrastruktūros. Dėl visuomenės senėjimo, pastebimos vis didesnės su senėjimu susijusių ligų, tokių kaip osteoartritas ir osteoporozė apraiškos, todėl pažeistų kietųjų audinių protezavimas yra labai dažna chirurginė procedūra. Dėl gerų mechaninių savybių, atsparumo korozijai ir neblogo biologinio suderinamumo su gyvais audiniais dauguma implantų yra pagaminti iš metalų ir jų lydinių. Naudojami titano lydiniai, kobalto-chromo lydiniai ir cirkonis (taikomas odontologijoje), kurie yra labai brangūs palyginus su medicininis nerūdijančiu plienis. Dėl gerų mechaninių savybių, pakankamo atsparumo korozijai, biologinio suderinamumo ir mažos kainos nerūdijantis plienas išlieka patrauklus medicininis taikymams.

Implantas organizmui yra svetimkūnis, todėl su juo sąveikaujančių kaulinių ląstelių elgesys priklauso nuo implanto paviršiaus savybių. Tyrimai rodo, kad plonas kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; CHAp) sluoksnis ant metalinio implanto gali sutrumpinti paciento gijimo laikotarpį nuo 100 iki 20 dienų. Kalcio hidroksiapatitas kaulų restauracijai yra tinkamas dėl cheminio ir kristalografinio panašumų į natūralų kaulinį audinį. Taigi, plona kalcio hidroksiapatito ant metalinio implanto danga apjungia geriausias dangos ir implanto medicininis savybes. Be to, apatito danga veikia kaip apsauginis sluoksnis, kad į organizmą nepatektų iš plieno susidarantys junginiai.

Yra keletas CHAp dangų ant įvairių paviršių sintezės būdų. Plazminis purškimas yra pats populiariausias ir vienintelis kliniškai patvirtintas metodas CHAp sluoksniui ant implanto padengti. Tačiau naudojant šį metodą sunku kontroliuoti galutinio produkto fazinę sudėtį, kristališkumą, dangos storį, morfologiją ir atsparumą nutrupėjimui. Zolių-gelių sintezės metodas yra nesudėtingas, efektyvus, tinkamas įvairios geometrijos paviršiams dengti,

draugiškas aplinkai ir pigus. Be to, zolių-gelių sintezės būdu gautos dangos yra homogeniškos, gero kristališkumo ir labai plonos.

Šios disertacijos tikslas buvo sukurti efektyvią sintezės procedūrą kalcio hidroksiapatito dangoms ant įvairiai modifikuotų 316 L nerūdijančio plieno paviršių gauti ir ištirti tų dangų savybes dėl galimybės taikyti medicininį plieną permanentinių implantų gamybai. Tokios medžiagos galėtų pakeisti brangius titano ir kobalto-chromo implantus. Tuo požiūriu šis darbas yra novatoriškas ir, sėkmės atveju, gali sumažinti traumatologinių operacijų kaštus. Nerūdijančio plieno paviršiaus modifikavimas prieš dengiant kalcio hidroksiapatitu yra šios disertacijos originalumas. Pagrindiniams tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Susintetinti ir apibūdinti CHAp plonas dangas ant 316 L nerūdijančio plieno su mažu zolių-gelių sluoksnių skaičiumi ir palyginti sukimo ir pamerkimo sintezės technologijas.

2. Susintetinti ir apibūdinti CHAp plonas dangas ant 316 L nerūdijančio plieno su dideliu zolių-gelių sluoksnių skaičiumi ir palyginti sukimo ir pamerkimo sintezės technologijas.

3. Susintetinti ir apibūdinti CHAp plonas dangas ant specifiskai šiurkštinto 316 L nerūdijančio plieno paviršiaus.

4. Ištirti mirkymo dirbtiniame kūno fiziologiniame skystyje įtaką CHAp sluoksniu dengtiems 316 L nerūdijančio plieno mėginiams.

5. Susintetinti ir apibūdinti CHAp plonas dangas ant 316 L nerūdijančio plieno, modifikuoto titano nitrido pasluoksniu.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Literatūros apžvalga susideda iš trijų skyrių. Pirmoje dalyje aprašomi kalcio fosfatai, akcentuojant kalcio hidroksiapatito svarbą, natūralių kalcio fosfatų ypatumai. Antroje dalyje aptariamos kaulų gydymo ir restauravimo medžiagos bei metodai, kriterijai medžiagoms, naudojamoms implantų gamybai. Trečia dalis skirta aprašyti implantų paviršiaus modifikavimo plonais sluoksniais metodus, jų privalumus ir trūkumus.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

Šioje dalyje išvardintos naudotos medžiagos, aprašytos sintezės ir padėklų paruošimo metodikos, bei gautų pavyzdžių apibūdinimui naudota įranga. Kalcio hidroksiapatito sintezė ant įvairiai modifikuotų plieno paviršių buvo atlikta zolių-gelių metodu. Naudoti tyrimo metodai: Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD), Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija (FTIR), skenuojanti elektroninė spektroskopija (SEM), atominės jėgos mikroskopija (AFM), kontaktinio kampo matavimas, tribologinių savybių matavimas, Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija, Ramano spektroskopija.

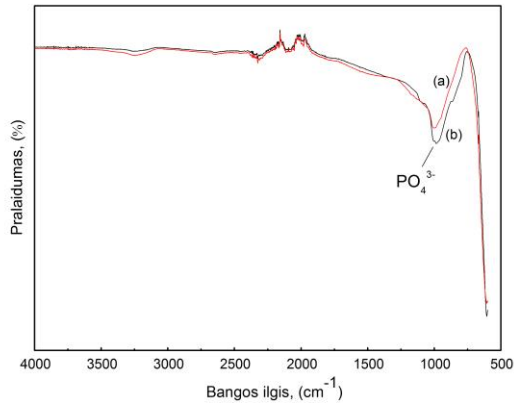
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. CHAp DANGŲ SU MAŽU GELIO SLUOKSNIŲ SKAIČIUMI SINTEZĖ SUKIMO BEI PAMERKIMO BŪDU IR APIBŪDINIMAS.

Šioje disertacijos dalyje pagrindu naudotas lygaus paviršiaus plienas.

3.1.1. XRD, FTIR ir kontaktinio kampo matavimai

Susintetintų CHAp dangų fazinė sudėtis buvo nustatyta naudojant Rentgeno spindulių difrakcinę analizę. Padengus ir iškaitinus 1000 °C temperatūroje pirmą Ca-P-O gelio sluoksnį tiek sukimo, tiek pamerkimo metodais, difraktogramose matomos geležiai (Fe) priskiriamos smailės. Pakartojus dengimo ir kaitinimo procedūrą dar 4 kartus, fazinė sudėtis beveik nepakito. Tačiau padengus 5 sluoksnius pamerkimo būdu, difraktogramoje atsirado smailė, būdinga kalcio hidroksiapatito fazei. Tų pačių mėginių FTIR spektruose (1 pav.) po penkių dengimo ir kaitinimo procedūrų pastebima absorbcijos smailė 1100-950 cm^{-1} intervale yra priskiriama P-O ryšio apatito PO_4^{3-} grupėje virpesiams. Intensyvi absorbcijos linija ties $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ priklauso Ca-O virpesiams. Absorbcijos juostos ties 2350 cm^{-1} priklauso iš atmosferos adsorbuotam anglies dioksidui.



1 pav. CHAp dangų ant nerūdijančio plieno, kaitinto 1000 °C temperatūroje 5 val. ore po penkių sukimo (a) ir merkimo (b) procedūrų FTIR spektrai.

Taigi, FTIR duomenys taip pat patvirtina kalcio fosfatų susintetintuose mėginiuose buvimą. Dangų hidrofobiškumas buvo įvertintas, išmatavus dangų kontaktinio kampo (CAM) vertes. Gauti rezultatai pateikiami 1 lentelėje. Matome, kad, vandens lašo ant lygaus plieno paviršiaus kontaktinis kampas yra 107.34°. Padengti kalcio hidroksiapatitu, turinčiu hidrofilines OH⁻ grupes, paviršiai jau yra hidrofiliški.

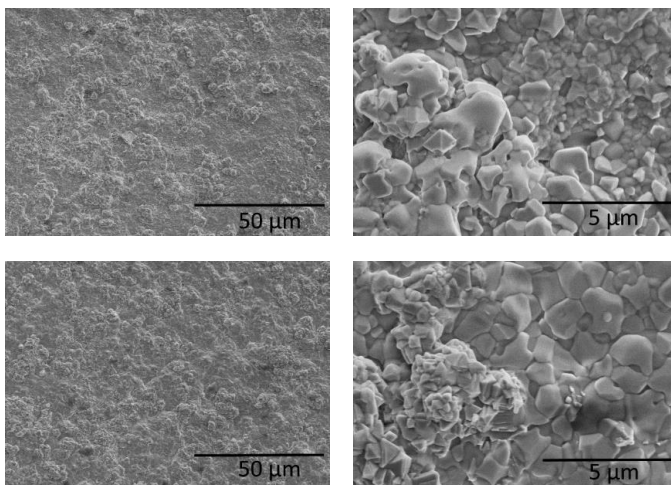
1 lentelė. Nedengto plieno ir CHAp dangų su skirtingais Ca-P-O gelio sluoksnių skaičiais kontaktinio kampo matavimo rezultatai.

Dengimo technika	Sluoksnių skaičius	Kontaktinis kampas, laipsniai
-	0	107,34
Pamerkimas	1	21,95
Pamerkimas	5	50,65
Sukimas	1	34,73
Sukimas	5	30,64

2.1.2. Mikroskopinis apibūdinimas

Susintetintų dangų paviršiaus savybės ištirtos skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir atominės jėgos mikroskopijos (AFM) metodais. Nedengto plieno paviršius yra su mikro įtrūkimais ir akivaizdžiai skiriasi nuo Ca-P-O geliu dengtų mėginių paviršiaus. Tiek merkimo, tiek sukimo būdais gautų dangų su vienu sluoksniu morfologinės savybės labai panašios. Mėginių su penkiais gelio sluoksniais SEM nuotraukos pateikiamos 2 paveiksle. Skirtingai nuo vieno sluoksnio dangų mėginių, pamerkimo būdų gautame penkių sluoksnių mėginio SEM nuotraukoje akivaizdžiai matomi susiformavę smulkių dalelių aglomeratų kalneliai, kurių dydis maždaug 1-2,5 μm . Sukimo metodu gautoje dangoje susiformavo 500 nm plokščios formos kristalitai. Ta pati išvada gali būti padaryta analizuojant AFM vaizdus.

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad vandeniniu zolių-gelių metodu ant 316 L plieno paviršiaus CHAp dangas galima susintetinti su mažu Ca-P-O gelio sluoksnių skaičiumi tiek sukimo, tiek pamerkimo metodais. Tačiau reikia pastebėti, kad susidaręs galutinis produktas yra daugiafazis. Dangų homogeniškumas turėtų būti pagerintas didinant dengimo geliu ir kaitinimo procedūrų skaičių.



2 pav. Mėginių su penkiais sluoksniais, gautų pamerkimo (viršuje) ir sukimo (apačioje) būdais, skirtingo didinimo SEM nuotraukos.

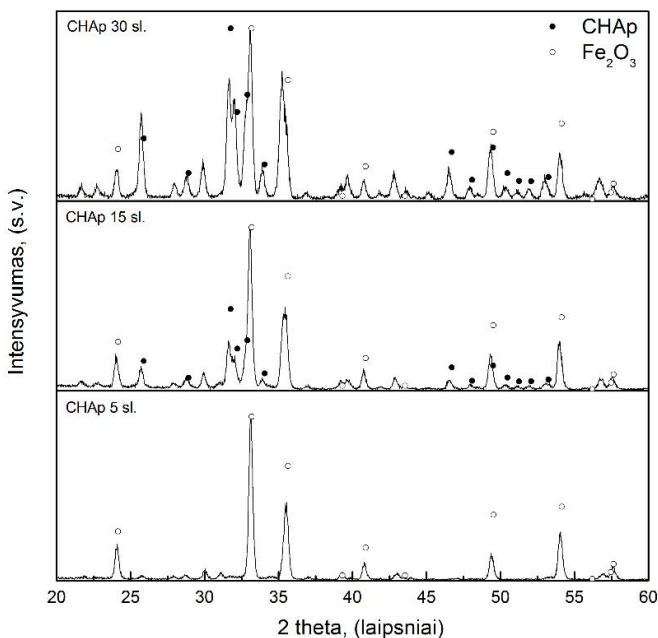
3.2. CHAp DANGŲ SU DIDELIU GELIO SLUOKSNIŲ SKAIČIUMI SINTEZĖ MAŽESNĖJE TEMPERATŪROJE SUKIMO BEI PAMERKIMO BŪDAIS IR APIBŪDINIMAS.

Šioje disertacijos dalyje pagrindu naudotas lygus paviršiaus plienas.

3.2.1 XRD, FTIR analizės ir kontaktinio kampo matavimai

3 paveiksle pateikiamos CHAp dangų, susintetintų sukimo metodu, difraktogramos. Akivaizdžiai matoma kaitinimo procedūrų skaičiaus įtaka CHAp fazės formavimuisi. Po penkių dengimo ir kaitinimo procedūrų matomos tik geležies oksido (Fe_2O_3) smailės. CHAp fazės formavimasis prasideda po 15 dengimo ir kaitinimo procedūrų, tačiau Fe_2O_3 fazė dar dominuoja. Intensyvios CHAp fazės smailės pastebimos mėginyje po 30 dengimo ir kaitinimo procedūrų, tačiau

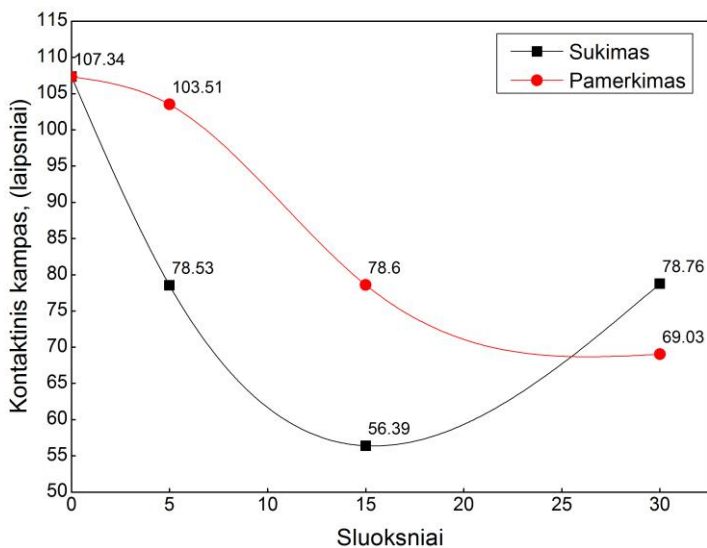
Fe₂O₃ fazės intensyvumas išlieka nepakitęs. Labai panašūs rezultatai buvo gauti su CHAp mėginiais, sintetintais pamerkimo būdu.



3 pav. Ca-P-O gelių, kaitintų 850 °C temperatūroje 5 valandas ore po 5, 15 ir 30 sukimo procedūrų, difraktogramos. Difrakcinių smailių žymėjimas: ● Ca₁₀(PO₄)₆ OH₂, ○ Fe₂O₃.

Gautų dangų FTIR rezultatai koreliuoja su XRD rezultatais ir patvirtina, kad tiek sukimo, tiek merkimo metodas yra tinkami plonoms CHAp dangos ant plieno paviršiaus gauti. CHAp dangų kontaktinio kampo matavimo rezultatai pateikiami 4 paveiksle. Pastebėta, kad gautų dangų drėkinimas priklauso nuo dengimo ir kaitinimo procedūrų skaičiaus abiejų dengimo būdų atvejais. Sluoksnių skaičiui didėjant nuo 15 iki 30 pamerkimo būdu gautų mėginių paviršiaus kontaktinis kampas mažėjo nuo 78,6° iki 69,0°, o

sukimo metodu – nuo $56,4^\circ$ iki $78,8^\circ$. Kontaktinio kampo pokyčius lemia dangų paviršiaus porėtumas.

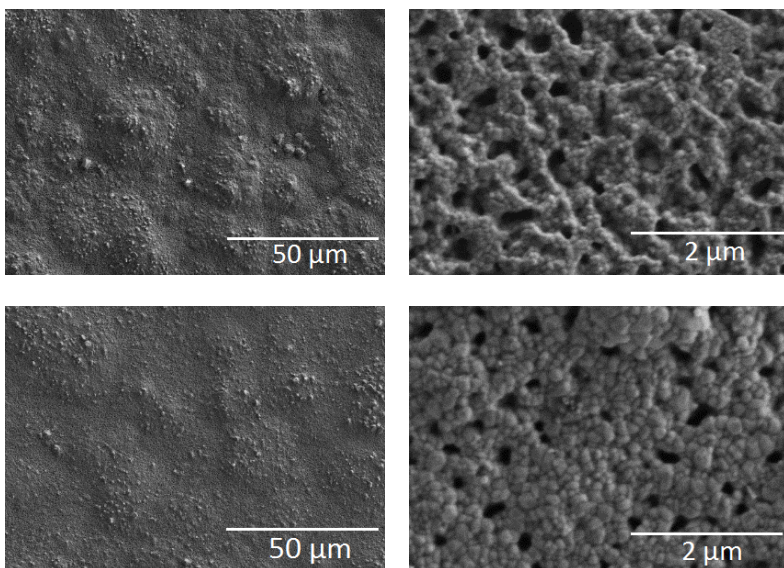


4 paveikslas. Sukimo ir pamerkimo metodais gautų mėginių su skirtingais Ca-P-O gelio sluoksnių skaičiais kontaktinio kampo matavimo rezultatai.

Abiem metodais gautos dangos pasižymi hidrofilišėmis savybėmis.

3.2.2. Mikroskopinis apibūdinimas

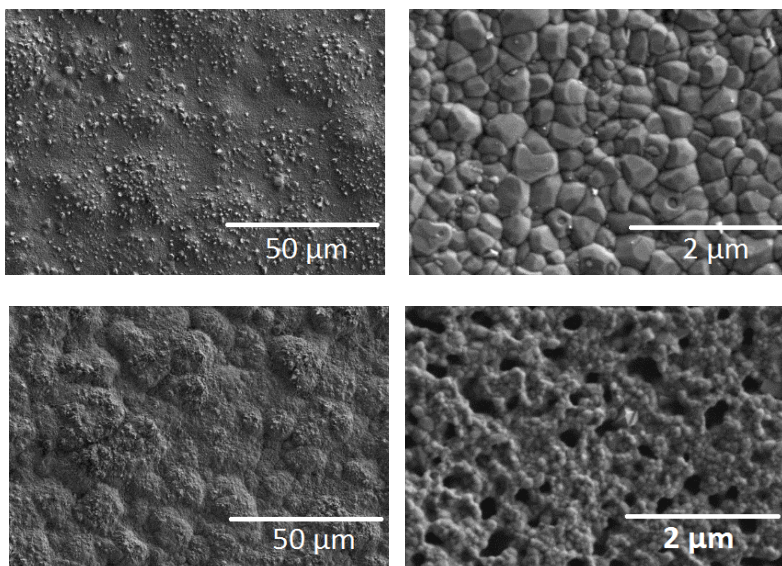
Mėginių su 15 Ca-P-O gelio sluoksnių, kaitintų 850°C temperatūroje, SEM vaizdai pateikiami 5 paveiksle. Abiem metodais gautos dangos yra homogeniškos ir porėtos struktūros, tačiau ne vienodos.



5 pav. CHAp dangų su 15 Ca-P-O gelio sluoksnių, gautų sukimo (viršuje) ir pamerkimo (apačioje) metodais, skirtingo didinimo SEM nuotraukos.

CHAp dangos, gautos pamerkimo būdu, paviršius sudarytas iš tolygiai pasiskirsčiusių, sukibusių tarpusavyje, maždaug 200 nm dydžio sferinių dalelių. CHAp mėginių su 30 Ca-P-O gelio sluoksnių, kaitintų 850 °C temperatūroje, SEM nuotraukos pateiktos 6 paveikslė. Dangos yra vientisos, be įtrūkimų ir pilnai padengusios padėklą.

Sukimo metodu gautos CHAp dangos paviršius yra homogeniškas ir sudarytas iš nano dydžio dalelių. Atskirų dalelių dydis svyruoja 100-300 nm ribose ir jos yra betarpiškai sukibusios. Pamerkimo būdu gauta CHAp danga nėra kompaktiška ir pasižymi porėta korališka struktūra. Poros labai mažos, jų dydis svyruoja nanometrų ribose. SEM tyrimas aiškiai parodo, kad CHAp paviršiaus morfologija priklauso nuo dengimo metodo.



6 pav. CHAp dangų su 30 Ca-P-O gelio sluoksnių, gautų sukimo (viršuje) ir merkimo (apačioje) metodais, skirtingo didinimo SEM nuotraukos.

CHAp dangų ant plieno paviršiaus šiurkštumo skaičiavimai iš AFM duomenų pateikiami 2 lentelėje.

2 lentelė. CHAp dangų, gautų skirtingais metodais, šiurkštumo iš AFM duomenų skaičiavimo rezultatai.

Sluoksnių skaičius	RMS (Rq, nm)			
	Paviršiaus zona 10/10μm		Paviršiaus zona 50/50μm	
	Sukimas	Merkimas	Sukimas	Merkimas
0	37,9		40,2	
5	37,8	34,9	56,3	44,4
15	29,7	30,1	38,8	39,8
30	28,0	27,3	36,9	37,1

Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad po 5 dengimo ir kaitinimo procedūrų paviršiaus šiurkštumas pakito labai nežymiai. Tai gali būti susiję su faktu, kad mėginiuose susidaro tik Fe_2O_3 fazė. Didinant dengimo ir kaitinimo procedūrų skaičių nuo 15 iki 30 šiurkštumas beveik nesikeičia.

Galima teigti, kad sintetinant zolių-gelių metodu dangas su dideliu gelio sluoksnių skaičiumi, padidėja CHAp fazės grynumas ir dangos homogeniškumas. Be to nustatyta, kad paviršiaus morfologija gali būti kontroliuojama pasirenkant dengimo metodą. Deja, sintezė su dideliu gelio sluoksnių skaičiumi yra labai ilgas procesas.

3.3. CHAp DANGŲ ANT SPECIFIŠKAI ŠIURKŠTINTO 316 L PLIENO PAVIRŠIAUS SINTEZĖ IR APIBŪDINIMAS

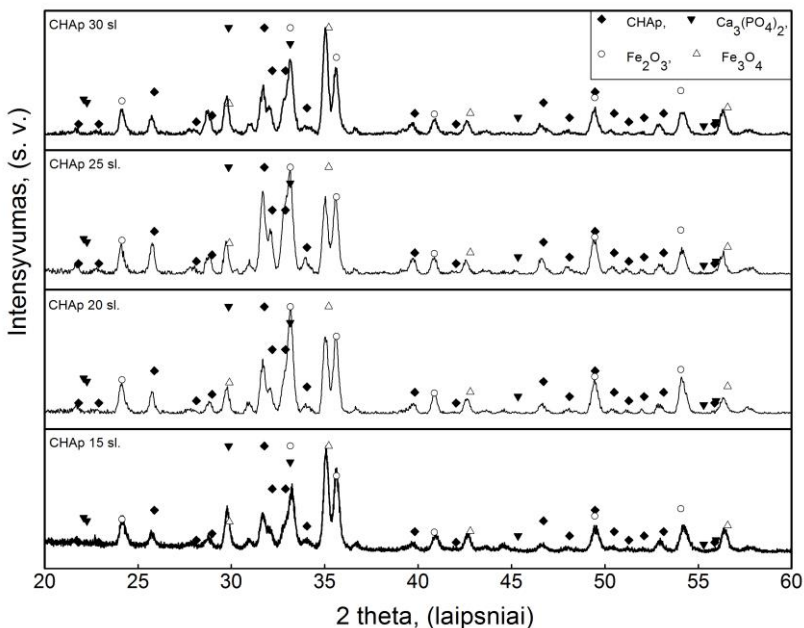
Šioje disertacijos dalyje pagrindui buvo naudojamas skersai ir išilgai 90° kampu šiurkštintas plienas. Šiurkštinimo tikslas – pagerinti adheziją tarp dangos ir substrato.

3.3.1. Paruoštų dangų apibūdinimas

3.3.1.1. XRD analizė

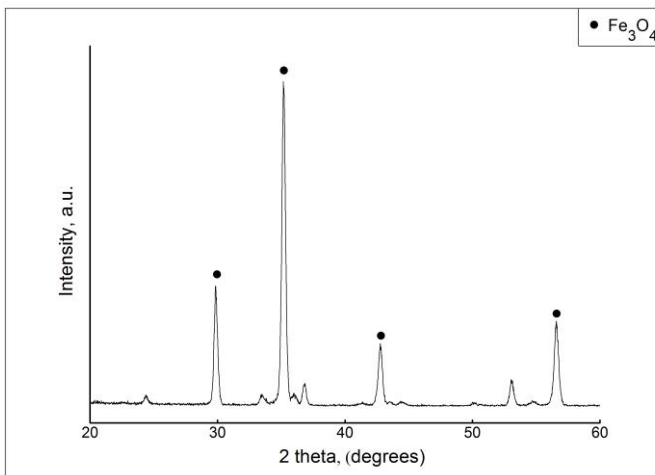
Šioje dalyje CHAp dangoms formuoti buvo naudotas skersai ir išilgai 90° kampu šiurkštintas plienas. Šiurkštinimo metodika aprašyta 2 disertacijos dalyje.

7 paveiksle pateikiamos CHAp dangų, padengtų sukimo metodu, difraktogramos.



7 pav. CHAp dangų, gautų su skirtingu sluoksnių skaičiumi ant specifiskai šiurkštinto plieno, difraktogramos. Difrakcinių smailių žymėjimas: \blacklozenge CHAp, \blacktriangledown $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, \circ Fe_2O_3 , \triangle Fe_3O_4 .

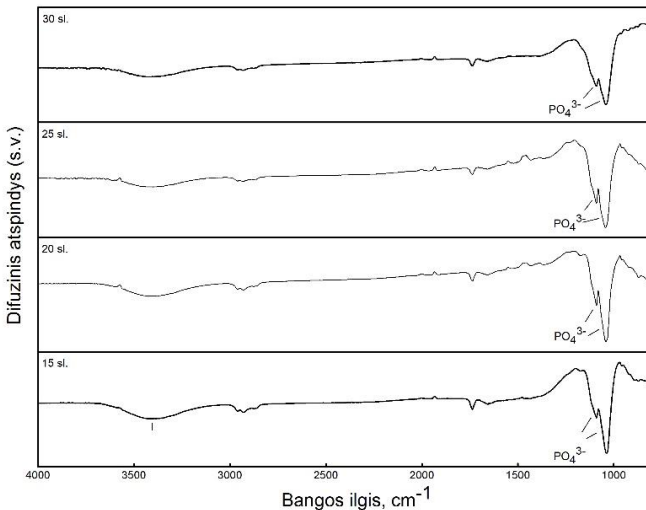
Sluoksnių skaičių didinant nuo 15 iki 30 CHAp fazei priklausančių difrakcinių atspindžių smailės intensyvėja. Po 15 dengimo ir kaitinimo procedūrų XRD difraktogramose dominuoja geležies oksidams (Fe_2O_3 ir $\text{Fe}_{2,932}\text{O}_4$) būdingos smailės. Geležies oksidai susidaro ir kaitinant nerūdijančio plieno padėklą (8 paveikslas). CHAp ir TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) fazės pradeda formuotis po 15 dengimo procedūrų. XRD rezultatai leidžia daryti išvadą, kad geriausio kristališkumo ir grynumo CHAp danga yra su 25 Ca-P-O gelio sluoksniais.



8 pav. Specifiškai šiuurkštinto 316 L plieno, kaitinto 850 °C temperatūroje, difraktograma. Fe₃O₄ yra vienintelė susidaranti fazė.

3.3.1.2. FTIR analizė

CHAp dangų su 15, 20, 25 ir 30 Ca-P-O gelio sluoksniais DRIFT spektrai pateikiami 9 paveiksle.



9 pav. CHAp dangų su 15, 20, 25 ir 30 Ca-P-O gelio sluoksniais DRIFT spektrai.

Visų mėginių spektrai yra beveik identiški. Aiškiai matomos CHAp charakteringos absorbcijos juostos $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ dalyje. Visuose spektruose matoma silpna ir plati absorbcijos juosta $1550\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ srityje. Ši juosta, nors ir pasislinkusi į trumpesnių bangų sritį, matoma dėl valentinių simetrinių ir deformacinių svyruoklinių C–O virpesių apatito karbonato (CO_3^{2-}) grupėje. Silpna absorbcijos juosta ties 870 cm^{-1} taip pat gali būti priskirta ν_2 svyruokliniams C–O virpesiams apatito karbonatinėje grupėje tuo patvirtindama, kad susidaro karbonatinis kalcio hidroksiapatitas.

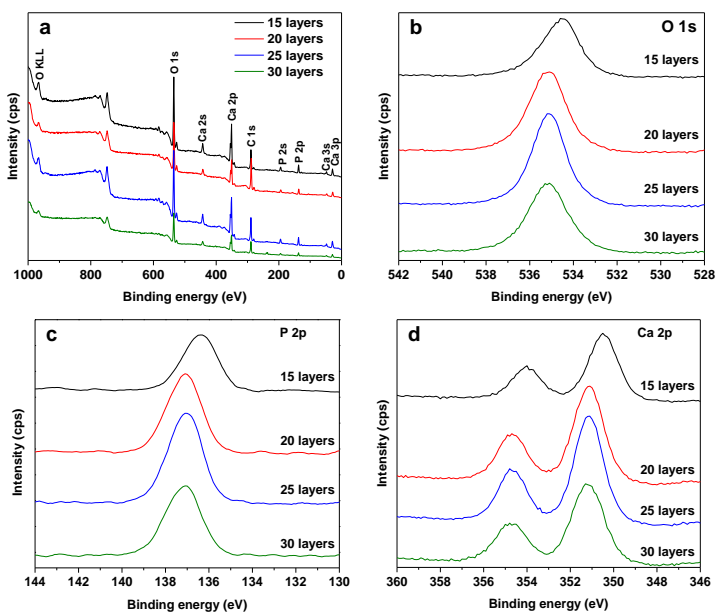
3.3.1.3. Ramano spektroskopijos analizė

Stebimos absorbcijos smailės proporcingai intensyvėjo didinant sluoksnių skaičių, tačiau vėl sumažėjo, padidinus dengimų skaičių nuo

25 iki 30. Intensyviausios smailės nustatytos ties 580 ir 640 cm^{-1} , kurios priskiriamos asimetriniams ν_4 virpesiams apatito fosfato grupėje. Smailės ties 960 cm^{-1} padėtis patvirtina kalcio hidroksiapatito stochiometriją (molinis santykis Ca:P = 1.67). Intensyviausios absorbcijos smailės stebėtos CHAp mėginio su 25 gelio sluoksniais Raman spektre. Ramano spektroskopijos rezultatai gerai koreliuoja su XRD analizės rezultatais.

3.3.1.4. XPS analizė

Mėginių XPS rezultatų kalibravimui naudota anglies C 1s linija. Visų mėginių XPS spektruose matomi signalai būdingi kalciumi, deguoniui, fosforui ir angliai (10a paveikslas).

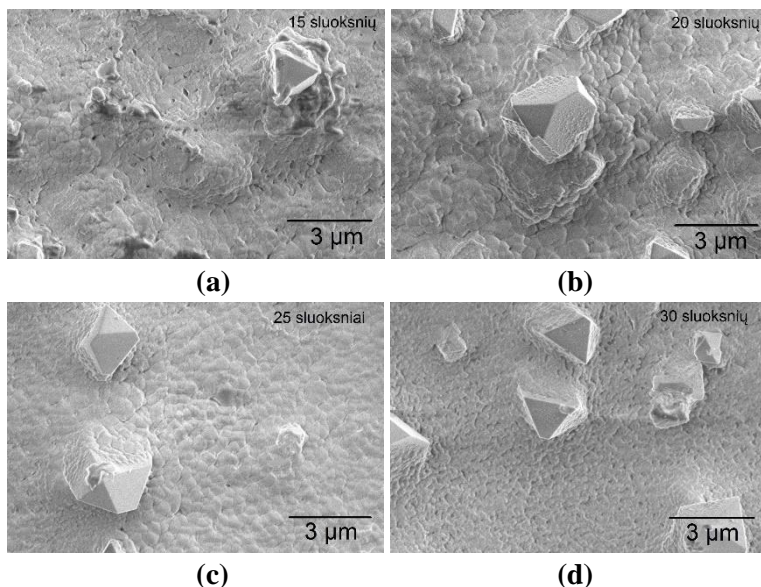


10 pav. CHAp dangų su skirtingais Ca-P-O gelio sluoksnių skaičiais XPS spektrai (a) ir deguonies O 1s (b), fosforo P 2p (c) ir kalcio Ca 2p (d) sričių XPS spektrai.

Deguonies O 1s srities XPS spektre matoma smailė ties 535.1 eV ryšio energija priklauso O–P–O ir OH ryšiams apatite.

3.3.1.5. SEM analizė

CHAp dangų ant specifiskai šiurkštinto plieno paviršiaus dangų SEM nuotraukos pateikiamos 11 paveiksle.



11 pav. CHAp dangų ant specifiskai šiurkštinto plieno paviršiaus su (a) 15, (b) 20, (c) 25, (d) 30 Ca-P-O gelio sluoksniais SEM nuotraukos.

Matome, kad dangos su 15 gelio sluoksnių paviršius yra su nelygumais ir nano poromis. Danga su 25 sluoksniais yra lygi, homogeniška sudaryta iš gerai sąveikaujančių sferinių maždaug 250 nm dydžio kristalitų. Susiformavęs sluoksnis yra vientisas ir be porų. Dangos su 30 sluoksnių paviršiuje vietoje apvalių nanosferų matosi susiformavusios nanoporos.

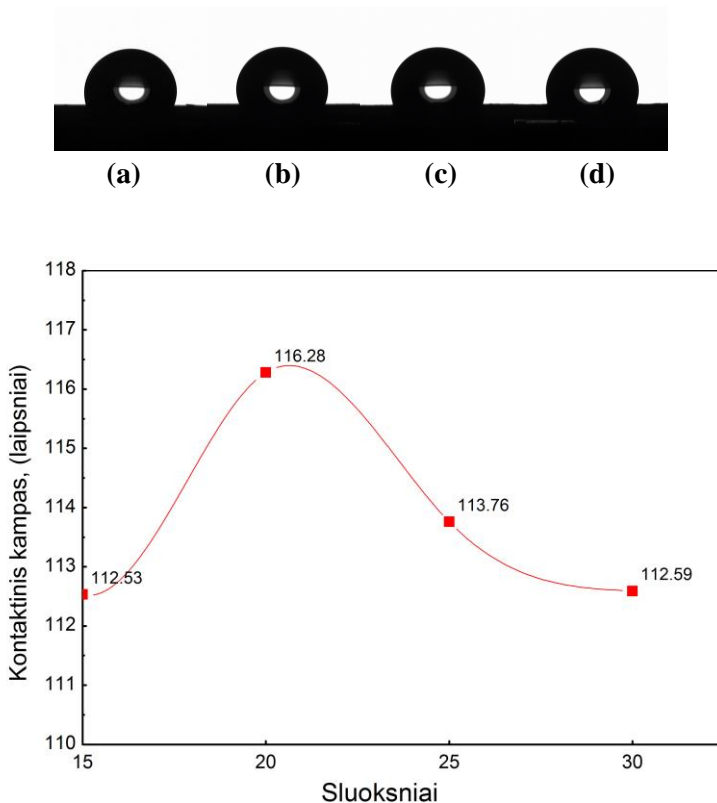
3.3.1.6. Tribologiniai matavimai

Tribologinių matavimų metu nustatyta, kad CHAp dangos su 30 sluoksnių trinties koeficientas buvo didžiausias. Tai galima paaiškinti greitu dangos nutrupėjimu ir nuolaužų, gadinančių paviršių, susiformavimu. Danga su 30 sluoksnių yra pakankamai stora, todėl gali lengviau atšokti nuo padėklo ir sutrupėti. Geriausias tribologinis efektyvumas (mažiausias trinties koeficientas) buvo stebimas iki 100 trinties ciklų. Mažiausias trinties koeficientas iki 100 trinties ciklų buvo užfiksuotas CHAp dangoms su 15 ir 25 sluoksniais. Geriausiomis savybėmis pasižymėjo danga su 25 sluoksniais.

3.3.1.7. Kontaktinio kampo matavimai

Nedengto specifiškai šiurkštinto plieno paviršiaus kontaktinis kampas yra lygus 81.3° , t. y. žymiai mažesnis nei nešiurkštinto plieno. Visų CHAp mėginių kontaktiniai kampai buvo labai panašūs, jų vertės svyravo 113° – 116° intervale (12 paveikslas). Lašo nuotraukos ant CHAp dengtų paviršių su 15, 20, 25 ir 30 sluoksnių rodo, kad dangos yra šiek tiek hidrofobiškos. Šis rezultatas yra truputį netikėtas, nes skiriasi nuo ankstesnių rezultatų. Nešiurkštinto plieno paviršiaus kontaktinis kampas buvo lygus 107.3° . CHAp dangos ant lygaus plieno paviršiaus buvo hidrofiliškos, jų kontaktinis kampas svyravo tarp 69.0° ir 78.8° . Taip pat buvo nustatyta, kad hidrofiliškumas priklauso nuo dangos sluoksnių skaičiaus ir dengimo metodo. Padidėjęs CHAp dangų ant šiurkštinto plieno paviršiaus hidrofobiškumas galėtų būti aiškinamas dviem aspektais. Mechanškai šiurkštinto plieno kontaktinis kampas yra apie 79° , kuris labai panašus į mūsų gautą rezultatą - 81.3° . Stebėtina, kad lygaus plieno paviršiaus kontaktinis kampas yra bukasis, nors plienas iš prigimties hidrofiliškas medžiaga. Tai greičiausiai gali būti paaiškinama įtrūkimais mūsų naudoto lygaus plieno paviršiuje, dėl kurių drėkinimas vyksta ne pilnai, todėl paviršius atrodo hidrofobinis. Taip pat, nustatyta, kad ant

šurkštinto padėklo susidaro ženklus kiekis TCP, kuris neturi hidrofilinių OH⁻ grupių kaip CHAp, todėl pasižymi hidrofobinėmis savybėmis. Dėl šių fizikinių ir cheminių efektų sinergijos stebime padidėjusį, lyginant su ankstesniais mėginiais, dangų hidrofobiškumą.

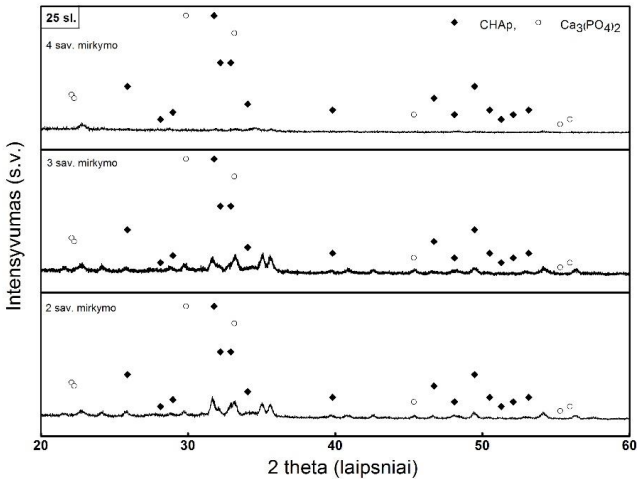


12 pav. CHAp dangų kontaktinio kampo pokyčiai (apačioje) didinant sluoksnių skaičių ir vandens lašų ant dangų paviršiaus su (a) 15, (b) 20, (c) 25, ir (d) 30 gelio sluoksnių nuotraukos (viršuje).

3.3.2. Dangų apibūdinimas po mirkymo dirbtiniame fiziologiniame skystyje (DFS)

3.3.2.1. XRD analizė

Visi CHAp mėginiai, susintetinti ant modifikuoto šiurkštinto plieno paviršiaus, buvo pamerkti vienam mėnesiui į dirbtinį fiziologinį skystį (DFS). Faziniai ir morfologiniai mėginių pokyčiai buvo vertinami po 2, 3 ir 4 savaitių. XRD analizės rezultatai patvirtino, kad pamerkus mėginius į DFS pradeda tirpti TCP, todėl nerūdijančio plieno paviršiuje formuojasi amorfinis kalcio fosfatas ir CHAp. Reprezentacinė difraktograma yra pateikta 13 paveiksle.



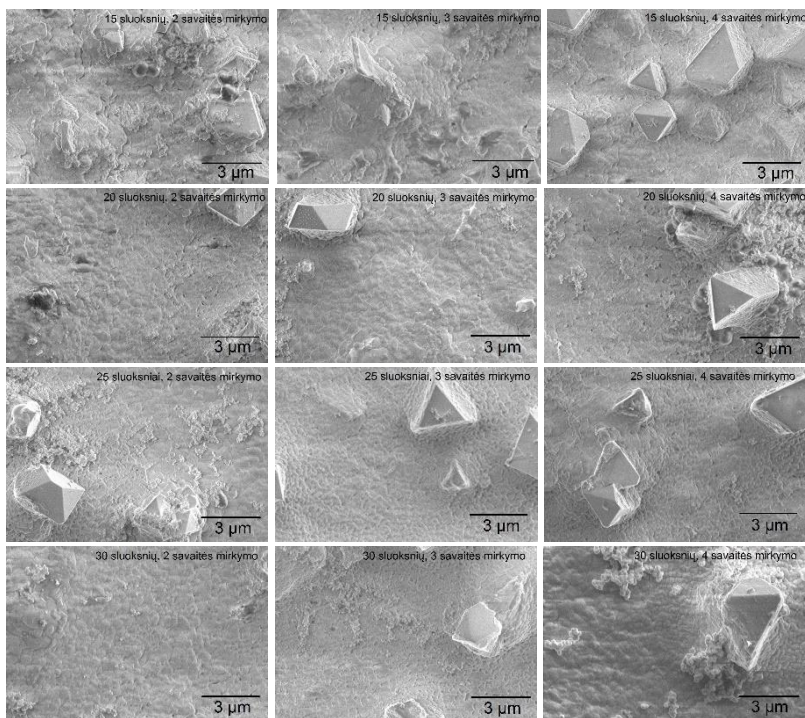
13 pav. CHAp dangų su 20 sluoksnių, mirkytų DFS 2, 3 ir 4 savaites, Rentgeno spindulių difraktogramos. Difrakcinių smailių žymėjimas: ♦ yra CHAp, ○ yra Ca_3PO_4 .

Amorfinis kalcio fosfatas yra pradinė medžiaga biologiniam apatitui formotis. Sumažėjusios ir paplatėjusios smailės rodo, kad sumažėjo fazių kristališkumas. Faziniai pokyčiai tarp skirtingų mėginių nėra vienodi. Po 4 savaitių mirkymo nebesimato nei CHAp,

nei TCP difrakcinių smailių. Tai rodo, kad dominuoja amorfiniai CHAp ir kalcio fosfatas. Amorfinis kalcio fosfatas labai stipriai pagerina kaulų gijimą.

3.3.2.2. SEM analizė

CHAp dangų, mirkytų DFS 2, 3 ir 4 savaites, SEM nuotraukos pateikiamos 14 paveiksle.



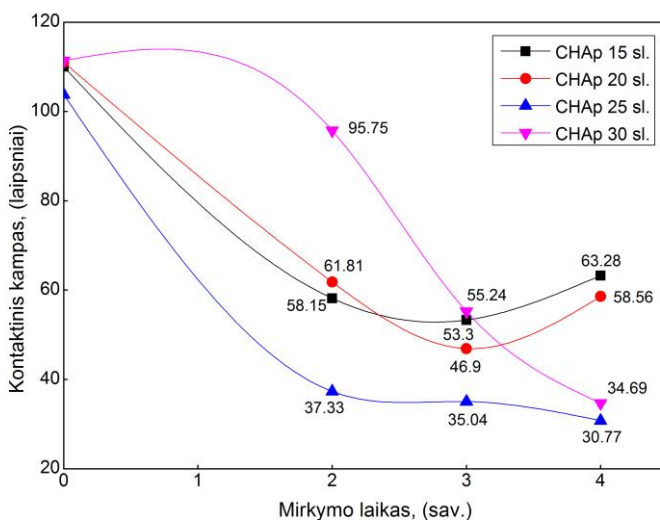
14 pav. CHAp dangų su 15, 20, 25 ir 30 sluoksnių, mirkytų DFS 2, 3 ir 4 savaites, SEM nuotraukos.

Įdomu, kad paviršiaus morfologija po mirkymo DFS beveik nepasikeitė. Nepaisant fazinių pokyčių, matomų XRD

difraktogramose, paviršiaus struktūrai įtakos neturi nei sluoksnių skaičius, nei mirkymo laikas. Atlikti tyrimai leido padaryti išvadą, kad dangoje esančio CHAp tirpimas ir amorfinių fosfatų susidarymas vyksta tuo pačiu greičiu. Kita vertus, kristališkumo pokyčiai, kristalinių defektų susiformavimas ir kristalinių ribos turėtų būti tiriamos peršviečiamąja elektronine mikroskopija.

3.3.2.3. Kontaktinio kampo matavimai

Kontaktinio kampo matavimai patvirtina SEM rezultatus. Visi mėginiai po mirkymo DFS tapo labiau hidrofiliški lyginant su nemirkytais. Mėginių kontaktinio kampo vertės, nustatytos po 3 savaičių mirkymo, buvo tarp 40° ir 60° (15 paveikslas).

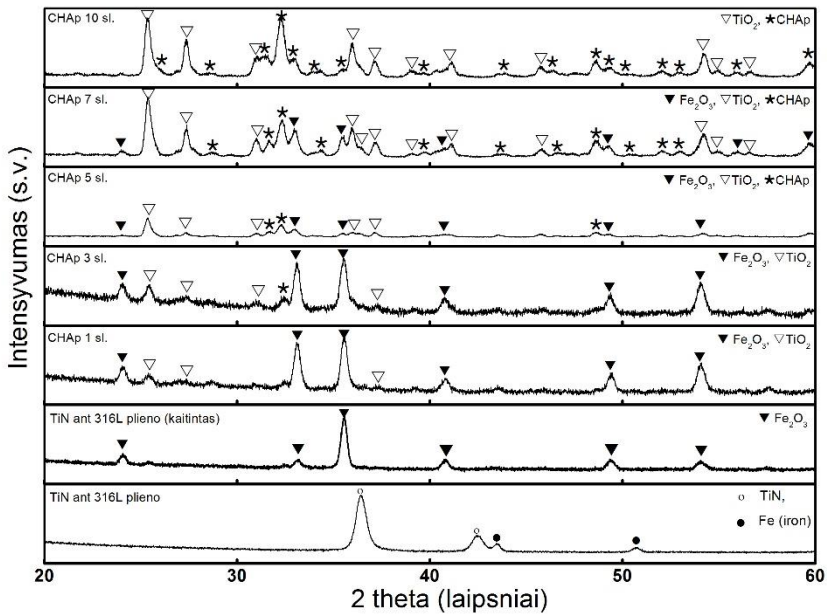


15 pav. CHAp dangų su 15, 20, 25 ir 30 sluoksnių kontaktinio kampo matavimo rezultatai po mirkymo DFS.

3.4. CHAp DANGŲ ANT TITANO NITRIDO SLUOKSNIU MODIFIKUOTO 316 L PLIENO PAVIRŠIAUS SINTEZĖ IR APIBŪDINIMAS

3.4.1. XRD analizė

16 paveiksle pateikiamos CHAp dangų, susintetintų ant 316 L plieno su TiN pasluoksniu, Rentgeno spindulių difraktogramos. Susidariusių dangų fazinė sudėtis akivaizdžiai priklauso nuo dengimo ir kaitinimo procedūrų skaičiaus.



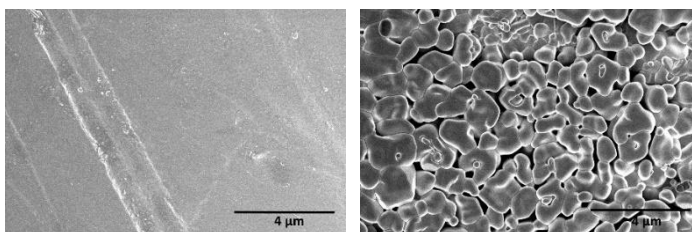
16 pav. CHAp dangų su 1, 3, 5, 7 ir 10 gelio sluoksniais ant 316 L plieno su TiN pasluoksniu, XRD difraktogramos. Difraktinių smailių žymėjimas: ● Fe, ○ TiN, ▼ Fe₂O₃, ▽ TiO₂, ★ CHAp.

Kaitinant nedengtą plieną su TiN pasluoksniu 850 °C ore, geležis oksiduojasi ir susidaro geležies oksidas. Susidariusio Fe₂O₃ smailės užgožia TiN fazės difrakcinius atspindžius. Padengus padėklą vienu Ca-P-O gelio sluoksniu ir iškaitinus, matome atsiradusias TiO₂ fazės smailes. Tai reiškia, kad CHAp sintezė zolių-gelių metodu skatina TiN oksidaciją. Po trijų dengimo ir kaitinimo procedūrų matoma nežymi CHAp fazės užuomazga. Toliau didinant dengimo ir kaitinimo procedūrų skaičių, CHAp fazės, susiformavusios ant Fe/TiN substrato, smailės darosi intensyvesnės. Panašu, kad CHAp fazės formavimasis stabdo Fe₂O₃ susidarymą ir skatina TiO₂ formavimąsi. Po 10 dengimo ir kaitinimo procedūrų geležies oksido fazės difraktogramoje nebematyti. Ji pilnai pakeista TiO₂ faze. Taigi, galime daryti išvadą, kad sintetinant kalcio hidroksiapatito dangas and nerūdijančio plieno paviršiaus, TiN pasluoksnis veikia kaip buferis, stabdantis geležies oksidų susidarymą.

Ramano spektroskopijos rezultatai gerai koreliuoja su XRD duomenimis, patvirtindami TiN fazės virtimą į TiO₂.

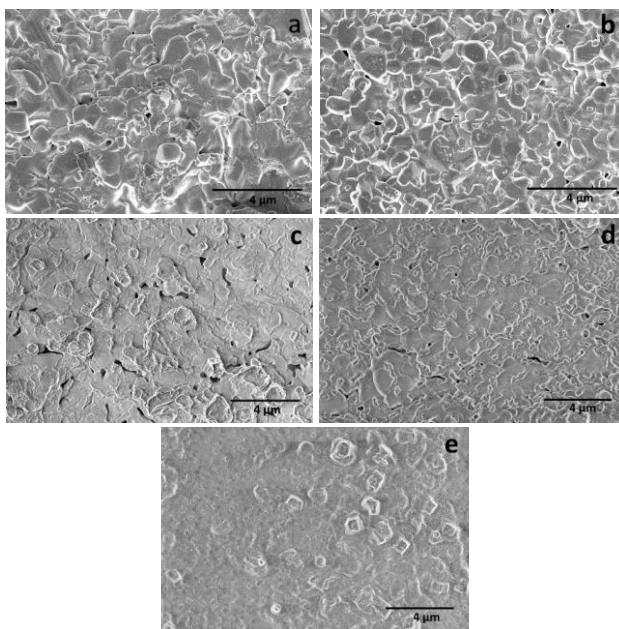
3.4.2. Mikroskopinis apibūdinimas

Fe/TiN padėklo iki kaitinimo ir po kaitinimo 850 °C temperatūroje SEM nuotraukos pateikiamos 17 paveiksle.



17 pav. Fe/TiN padėklo iki kaitinimo (kairėje) ir po kaitinimo 850 °C temperatūroje (dešinėje) SEM nuotraukos.

Iki kaitinimo Fe/TiN padėklo paviršius yra lygus ir neporėtas. Pakaitinus padėklą 850 °C temperatūroje ore paviršius homogeniškai pasidengia įvairios formos, maždaug 1-2 μm dydžio, dalinai sukibusiomis geležies oksido (Fe₂O₃) mikrodalelėmis. Susidaro porėta paviršiaus struktūra. Padengus substratą vienu Ca-P-O gelio sluoksniu (18a paveikslas), dalis akučių yra užpildytos titano oksido dalelėmis. Akivaizdūs skirtumai paviršiaus struktūroje matomi po 5 dengimo ir kaitinimo procedūrų (18c paveikslas) – susiformavo kompaktiška struktūra su pavienėmis nanoporomis (maždaug 200 nm dydžio).



18 pav. Zolių-gelių metodu susintetintų CHAp dangų ant 316 L plieno su TiN pasluoksniu po 1 (a), 3 (b), 5 (c), 7 (d) ir 10 (e) dengimo ir kaitimo procedūrų SEM nuotraukos.

Dar lygesnė danga gaunama po 7 dengimo ir kaitinimo procedūrų (18d paveikslas). Matyti, kad plokšti kristalitai virto sferinėmis dalelėmis. CHAp dangos su 10 sluoksnių paviršius yra lygus, su pavieniais stambesniais kristalitais (18 e paveikslas). Taigi, didinant sluoksnių skaičių nuo 7 iki 10 matoma nanodalelių augimo į didesnius darinius tendencija.

Fe/TiN substrato iki kaitinimo ir po kaitinimo 850 °C temperatūroje AFM topografijos rezultatai koreliuoja su SEM duomenimis. Parodyta, kad, po kaitinimo, padėklo paviršiaus šiurkštumas padidėja. Šiurkštumo skaičiavimo duomenys apibendrinami 3 lentelėje.

3 lentelė. CHAp dangų ant Fe/TiN padėklo paviršiaus šiurkštumo rezultatai.

Sluoksnių skaičius	RMS (Rq, nm)*	
	Paviršiaus sritis 10/10 μm	Paviršiaus sritis 50/50 μm
0	321	410
1	233	447
3	195	362
5	196	359
7	147	318
10	117	260

Nekaitinto padėklo *Rq vertės yra 37,4 nm (paviršiaus sritis 10/10 μm) ir 81,9 nm (paviršiaus sritis 50/50 μm).

Matyti, kad didinant sluoksnių skaičių paviršiaus šiurkštumas tolygiai mažėja. Mažiausias pokytis yra tarp mėginių su 3 ir 5 sluoksniais. AFM duomenys gerai koreliuoja su SEM duomenimis.

IŠVADOS

1. Vandėnėnis zolių-gėlių metodas buvo pritaikytas kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, CHAp) plonomis dangoms su mažu gelio sluoksnių skaičiumi sintetinti ant nerūdijančio plieno padėklo 1000 °C temperatūroje. Sluoksniams suformuoti buvo pritaikyti du būdai – pamerkimo ir sukimo. XRD ir FTIR tyrimų rezultatai parodė, kad greitesniam CHAp susiformavimui ant plieno paviršiaus palankesnis yra pamerkimo metodas.

2. Nustatyta, kad dangų, gautų pamerkimo būdu, paviršiuje susidarė sukibusių mažesnių dalelių aglomeratai (1-2,5 μm), o sukimo metodu gautose dangose susiformavo 500 nm dydžio plokšti kristalėtai. Lyginant su nedengtu pagrindu kalcio hidroksiapatitu padengtų dangų kontaktinio kampo vertės sumažėjo. Todėl galima teigti, kad po 5 dengimo ir kaitinimo procedūrų susidarė hidrofilinės CHAp dangos.

3. Parodyta, kad padidinus dengimo ir kaitinimo procedūrų skaičių, gautos žymiai grynesnės CHAp dangos. Galutinė sintezės temperatūra dengimui sukimo ir merkimo būdais buvo sumažinta iki 850 °C. Rentgeno spindulių difraktogramose difrakcinių atspindžių smailių, priskiriamų $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ fazei, intensyvumas didėjo, didinant sukimo ir merkimo bei kaitinimo procedūrų skaičių. Padaryta išvada, kad abu dengimo metodai yra tinkami CHAp dangoms su dideliu gelio sluoksnių skaičiumi sintetinti ant nerūdijančio plieno paviršiaus.

4. Iš SEM rezultatų buvo nustatyta sukimo ir pamerkimo būdais gautų CHAp dangų skirtinga paviršiaus morfologija. Sukimo būdu gautos dangos buvo homogeniškesnės, sudarytos iš nano dalelių, kurių dydis svyravo 100-300 nm ribose. Pamerkimo būdu gautos dangos nebuvo kompaktiškos, pasižymėjo porėta, koraline struktūra. Padaryta išvada, kad CHAp dangų paviršiaus morfologija gali būti kontroliuojama pasirenkant dengimo būdą. Po 30 dengimo ir kaitinimo procedūrų buvo gautos hidrofilinės

CHAp dangos, kurių kontaktinio kampo vertės svyravo 69,0°-78,8° intervale.

5. CHAp dangų kokybei pagerinti, prieš dengimo procedūrą pirmą kartą atliktas specifinis nerūdijančio plieno paviršiaus modifikavimas. Prieš CHAp plonų sluoksnių sintezę zolių-gelių metodu paviršius buvo šiurkštinamas skersai ir išilgai 90° kampu. XRD, FTIR, Raman, XPS ir tribologinių matavimų rezultatai gerai koreliavo tarpusavyje, patvirtindami, kad geriausios kokybės CHAp dangos buvo gautos po 25 dengimo ir kaitinimo 850 °C temperatūroje ore procedūrų.

6. Nustatyta, kad 25 sluoksnių CHAp dangos ant šiurkštinto plieno paviršiaus buvo sudarytos iš homogeniškai pasiskirsčiusių sferinių ~250 nm dydžio dalelių. Susiformavęs kalcio hidroksiapatito sluoksnis buvo lygus ir tankus. Nustatyta, kad dėl fizikinių ir cheminių prižasčių bendro veikimo susintetintos CHAp dangos ant šiurkštinto plieno paviršiaus buvo hidrofobinės. Padaryta išvada, kad susintetintos tokio tipo dvifazių fosfatų dangos galėtų būti tinkamos implantų su padidintu atsparumu korozijai ir antibakterinėmis savybėmis kūrimui.

7. Susintetintos ant šiurkštinto plieno paviršiaus CHAp dangos iki 4 savaičių buvo mirkomos dirbtiniame fiziologiniame skystyje (DFS). Nustatyta, kad po mėnesio mirkymo DFS, difracinių smailių, priskiriamų CHAp ir TCP fazėms, intensyvumai stipriai sumažėjo. XRD rezultatai aiškiai parodė, kad mirkymo metu dangų paviršiuje susiformavo amorfiniai kalcio fosfatai. Parodyta, kad, nepaisant pasikeitusios fazinės sudėties ir kristališkumo, CHAp mėginių paviršiaus mikrostruktūrai įtakos neturėjo nei dangos sluoksnių skaičius, nei mirkymo trukmė.

8. Pirmą kartą vandeniniu zolių-gelių metodu CHAp dangos buvo susintetintos ant medicininio plieno su TiN pasluoksniu. Kiekvienas dangos sluoksnis (atitinkamai 1, 3, 5, 7 ir 10 kartų) buvo kaitintas 850 °C temperatūroje ore. Nustatyta, kad mėginyje po vienos dengimo ir kaitinimo procedūros susiformavo tik

geležies ir titano oksidai. XRD analizės rezultatai parodė, kad CHAp fazė susiformuoja po 5 dengimo ir kaitinimo procedūrų. Toliau didinant sluoksnių skaičių CHAp fazės difrakcinių smailių intensyvumas XRD difraktogramose tolygiai didėjo.

9. Pirmą kartą buvo pademonstruota, kad CHAp fazės formavimasis ant plieno paviršiaus stabdo Fe_2O_3 susidarymą ir skatina TiO_2 formavimąsi. Po 10 dengimo ir kaitinimo procedūrų XRD difraktogramoje geležies oksido difrakcinės smailės buvo pilnai pakeistos titano oksido difrakciniais atspindžiais. Ramano spektroskopijos rezultatai gerai koreliuoja su XRD duomenimis. Padaryta išvada, kad kalcio hidroksiapatito sintezės zolių-gelių metodu metu TiN pasluoksnis veikia kaip buferis, stabdantis geležies oksido ant nerūdijančio plieno padėklo formavimąsi.

10. Nustatyta, kad ant medicininio plieno su TiN pasluoksniu su 10 sluoksnių susintetintos CHAp dangos buvo lygios, su paviršiuje susidariusiais pavieniais stambiais kristalitais. Didinant sluoksnių skaičių buvo stebima nanodalelių susiformavimo į stambesnius darinius tendencija. AFM rezultatai parodė, kad didinant ant plieno su TiN pasluoksniu sluoksnių skaičių, dangų šiurkštumas tolygiai mažėjo.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Į DISERTACIJĄ ĮTRAUKTOS PUBLIKACIJOS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. V. Jonauske, S. Stanionyte, S.-W. Chen, A. Zarkov, R. Juskenas, A. Selskis, T. Matijosius, Thomas C. K. Yang, K. Ishikawa, R. Ramanauskas and A. Kareiva. Fabrication of sol-gel derived calcium hydroxyapatite coatings on patterned rough surface, characterization and assessment of its behaviour in simulated body fluid. *Coatings*, 9, 334 (2019) 1-14.

2. V. Jonauske, A. Prichodko, R. Skaudzius and A. Kareiva. Sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films on 316L stainless steel substrate: comparison of spin-coating and dip-coating techniques. *Chemija*, 27 (2016) 192-201.

3. A. Prichodko, V. Jonauske, M. Cepenka, A. Beganskiene and A. Kareiva. Sol-gel derived two-dimensional nanostructures of calcium phosphates. *Adv. Sci. Technol.*, 91 (2014) 13-18.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. V. Jonauske, Y. Tanaka, Y. Nishimoto and A. Kareiva. Characterization of sol-gel derived and spin-coated on stainless steel calcium hydroxyapatite thin films. *Materials science and engineering: European congress and exhibition on advanced materials and processes*, September 26-28, Darmstadt, Germany, 2018, P06-59.

2. V. Jonauskė, Thomas C.K. Yang and A. Kareiva. The formation of calcium hydroxyapatite thin films on stainless steel substrate. *The International Conference „EcoBalt 2018“*, October 25-27, Vilnius, Lithuania, 2018, 60.

3. V. Jonauskė, A. Prichodko, A. Kareiva and M. Malakauskaitė-Petrulevičienė. Spin-coated calcium hydroxyapatite thin films prepared using an aqueous sol-gel chemistry approach. Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), Sitges, Spain, 9-13 March, 2015, P1. 285.

4. A. Prichodko, V. Jonauske and A. Kareiva. Characterization of sol-gel derived CHAp thin films on stainless steel substrate prepared using dip-coating procedure. 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015) Sitges, Spain, March 9-13, 2015, P1.301.

5. V. Jonauskė, A. Prichodko, Ž. Stankevičiūtė, R. Raudonis, A. Beganskienė and A. Kareiva. Sol-gel derived thin films of calcium hydroxyapatite: Comparison of two coating techniques. Chemistry and Chemical Technology 2015: International Conference of Lithuanian Chemical Society, Dedicated to Professor Vitas Daukšas on His 80th Birth Anniversary, January 23, 2015, Vilnius, Lithuania, 92-93.

6. A. Prichodko, V. Jonauske, A. Beganskiene and A. Kareiva. Comparison of sol-gel derived thin films of calcium hydroxyapatite: dip-coating and spin-coating procedures. 8th Scandinavian Society for Biomaterials Conference "Design of Biomaterials". Sigulda, Latvia, May 6-8, 2015, 79.

7. A. Prichodko, V. Jonauske, M. Cepenka, A. Beganskiene and A. Kareiva. Sol-gel derived two-dimensional nanostructures of calcium phosphate composites. 13th International Ceramics Congress "CIMTEC 2014". Montecatini Terme, Italy, June 8-13, 2014, CE:P04.

Į DISERTACIJĄ NEĮTRAUKTOS PUBLIKACIJOS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. V. Čiuvažovaitė, E. Adomavičiūtė and V. Vičkačkaitė. Solid-phase microextraction of parabens by polyaniline-polypyrrole coating. *Chemija*, 18 (2007) 11-15.

2. V. Vičkačkaitė and V. Čiuvažovaitė. Polyaniline-polypyrrole coating for solid phase microextraction. *Centr. Eur. J. Chem.*, 5 (2007) 727-738.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. M. Malakauskaite, V. Jonauskė, Ž. Stankevičiūtė, R. Raudonis, A. Beganskienė, A. Kareiva and A. Prichodko. Spin-coated and dip-coated hydroxyapatite thin films on silica substrate: preparation and characterization. *Int. Conf. "Bio-inspired materials"*. Potsdam, Germany, March 18-21, (2014) 111.

TRUMPOS ŽINIOS APIE VILMĄ JONAUSKĘ

Gimimo data, vieta 1983 03 25, Klaipėda
Telefonas +370 610 64808
El. paštas vilma.ciuvasovaite@gmail.com

Išsilavinimas

2013-2019 Fizinių mokslų srities, chemijos krypties
Doktorantūros studijos Vilniaus Universitete

2005-2007 Vilniaus universitetas, chemijos magistro
laipsnis

2001-2005 Vilniaus universitetas, chemijos bakalauro
laipsnis

Darbo patirtis

2009-2015 UAB "Abbott Laboratories", klientų
aptarnavimo ir mokymų vadovė

2007-2009 UAB "Abbott Laboratories", klientų
aptarnavimo specialistė

2005-2007 UAB "Abovita", konsultantė

Mokslinės stažuotės

2018 07 01-30 Stažuotė Nacionaliniame Taipėjaus
technologijų universitete, Taivanas

SUMMARY

SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROXYAPATITE COATINGS ON THE STAINLESS STEEL SUBSTRATES AND INVESTIGATION OF INFLUENCE OF SUBSTRATES SURFACE MODIFICATION ON THE QUALITY OF COATINGS

The main aim of this doctoral thesis was to develop an effective synthetic procedure for CHAp on variously modified 316L stainless steel substrates and investigate different properties of obtained coatings in order to use the CHAp coated stainless steel for manufacture of permanent implants.

An aqueous sol-gel method was developed for the synthesis of calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, CHAp) thin films on stainless steel substrate at 1000 °C temperature with low number of layers. For the fabrication of coatings, two different dip-coating and spin-coating techniques were applied and compared. The XRD and FTIR results revealed that dip-coating technique was more favourable for the faster fabrication of CHAp on the surface of stainless steel. The “necked” to each other particles of CHAp forming bigger agglomerates (1-2.5 μm) were formed in the sample obtained by dip-coating technique. However, less than 500 nm plate-like crystallites have formed during spin-coating fabrication of thin films. The values of contact angle on the surface of films decreased dramatically in comparison with pure substrate. Thus, the high hydrophilicity CHAp coatings were obtained after five immersing, withdrawal and annealing procedures in the sol-gel processing.

The CHAp coatings on stainless steel substrate with considerably increased phase purity and the homogeneity have been synthesized with increasing number of coating and annealing procedures. The final synthesis temperature was reduced to 850 °C. The intensity of diffraction lines attributable to the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ phase in the XRD patterns increased with increasing number of spinning or dipping and annealing procedures confirming that both spin-coating and dip-

coating techniques are suitable for the fabrication of CHAp on the surface of stainless steel with large number of layers. The SEM results indicated different surface morphology of spin-coated and dip-coated samples when large number of layers of CHAp was designed. The spin-coated samples were homogeneous and composed of nano-scaled particles. The individual particles were about 100-300 nm in size. The dip-coated samples were not fully dense and remained porous with coral microstructure. Thus, the morphological properties of CHAp coatings could be controlled by selection of the preparation technique. The hydrophilic CHAp coatings with contact angle values of 69.0° - 78.8° were obtained after 30 immersing, withdrawal and annealing procedures in the sol-gel processing.

An aqueous sol-gel method was applied for the synthesis of CHAp thin films on medical grade stainless steel substrates with transverse and longitudinal patterned roughness. The results obtained by XRD, FTIR, Raman, XPS and tribological measurements were in a good agreement and confirmed that the best quality CHAp coatings were obtained after 25 spin-coating and annealing at 850°C in air procedures. The surface of CHAp coatings on roughened stainless steel substrate obtained after 25 spin-coating procedures was composed of homogeneously distributed well interconnected spherical grains about 250 nm in size. The formed layer of calcium hydroxyapatite was continuous and pore-free. The increased hydrophobicity of CHAp coatings on rough substrate was determined. The increased hydrophobicity of CHAp coatings on rough substrate was achieved due to the synergy of energetic and chemical effects.

Fabricated CHAp coatings were evaluated after immersing in simulated body fluid (SBF) for 2, 3 and 4 weeks. After 1 month of soaking in SBF, a decrease in the intensity of the peaks attributable to both CHAp and TCP phases was observed. The XRD results clearly indicated that amorphous calcium phosphate had formed on the immersed samples. The microstructure of SBF treated CHAp samples was not influenced neither by immersing time nor by the amount of

layers on the substrate despite the phase composition and crystallinity was different.

An aqueous sol-gel method was applied for the synthesis of CHAp thin films on medical grade stainless steel substrates with TiN sublayer. Each layer in the preparation of CHAp multilayers (1, 3, 5, 7 and 10) was separately annealed at 850 °C in air. It was determined that the sample obtained after one spinning procedure contained only the oxides of iron and titanium. The XRD analysis revealed that CHAp phase is visible after 5 spin-coating and annealing procedures. With further increasing the number of spinning and annealing procedures the monotonic increase of intensities of reflections of CHAp crystalline phase was observed in the XRD patterns of CHAp films fabricated on Fe/TiN substrate. It was demonstrated for the first time that the formation of CHAp inhibited the formation of Fe₂O₃ and promoted formation of TiO₂ on the surface. After 10 coating procedures the reflections attributable to the iron oxides were no longer visible in the XRD patterns and were fully replaced by diffraction peaks of titanium oxide. Thus, the TiN sublayer acted as the buffer layer inhibiting possible formation of iron oxides during the sol-gel synthesis of calcium hydroxyapatite on the surface of stainless steel. Raman results were in good agreement with XRD data confirming TiN transition to TiO₂ rutile state. The SEM micrographs of CHAp samples obtained with 10 layers revealed the formation of uniform surface with exposed irregular crystallites. With increasing the number of spinning and annealing procedures the previously observed nanoparticles showed a tendency to form bigger derivatives. The AFM results for different areas showed that the roughness of the CHAp coatings on stainless steel with TiN sublayer substrates decreased almost monotonically with increasing the amount of CHAp layers.

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 30 egz.