

Mogućnosti primene atmosferskog plazma-sprej postupka za dobijanje prevlaka hidroksiapatita na uzorcima od nerđajućeg čelika

Marija D. Mihailović, Aleksandra S. Patarić, Zvonko P. Gulišija, Zoran V. Janjušević, Miroslav D. Sokić

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

Izvod

Hidroksiapatitna (HAp) prevlaka je atmosferskim (APS) plazma-sprej postupkom naneta na metalne uzorke napravljene od 316LVM čelika, namenjenog za izradu implantata u ortopedskoj hirurgiji. Razvoj savremenih ortopedskih implantata podrazumeva da se na podlogu od bioinertnih legura nanosi bioaktivna HAp prevlaka. Sintetički HAp je hemijski sličan onom koji čini mineralnu građu kostiju i zuba. Zahvaljujući dobrim bioaktivnim svojstvima hidroksiapatitnih prevlaka moguće je obrazovanje stabilne veze između koštanog tkiva i implantata. U radu je prikazana mogućnost primene APS postupka za dobijanje stabilnih HAp prevlaka na uzorcima od nerđajućeg čelika 316LVM. Praćena je mikrostruktura i poroznost prevlake metodom optičke mikroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije. Ca/P odnos je određen EDS analizom.

Ključne reči: atmosferski plazma-sprej postupak, hidroksiapatit, nerđajući čelik 316LVM.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 615.477::617.3-089:66

Hem. Ind. 67 (5) 753-757 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120910001M

Bescementni implantati pripadaju novoj generaciji ortopedskih proteza kuka kod kojih se veza sa kosti ne ostvaruje preko polimernog koštanog cementa, već preko tankog, stabilnog bioaktivnog hidroksiapatitnog (HAp) sloja koji je deo samog implantata. Ugradnja implantata uz korišćenje biokompatibilnog polimernog koštanog cementa garantuje trenutno vezivanje i rano postizanje potpune nosivosti. Osnovni nedostatak ovakvog načina fiksiranja implantata predstavlja toplota koja se oslobađa tokom polimerizacije cementa, što može dovesti do uništenja vitalnih ćelija kostiju. Osim toga, metakrilatni monomer deluje citotoksično na okolno tkivo [1]. Kod bescementnih proteza se, međutim, srastanje ostvaruje preko HAp sloja debljine do nekoliko stotina mikrona, koji svojim sastavom i strukturom omogućava specifičan biološki odgovor organizma na međupovršini materijala implantata i same kosti.

Sam hidroksiapatitni sloj nastaje prevlačenjem metalnog stema proteze hidroksiapatitom, primenom nekog od sledećih postupaka: atmosferski plazma-sprej postupak, plazma-sprej postupak u vakuumu, termalni-sprej postupak, nanošenje elektronskim ili jonskim snopom, nanošenje laserskim impulsima, elektroforetsko taloženje, ili primenom kombinovanih tehnika [2-13].

Veoma bitna osobina HAp prevlake je čvrstoća veze prevlake sa metalnim supstratom jer otkinute čestice takođe mogu imati veoma štetne efekte na okolna tkiva u organizmu. Osim toga, prevlaka treba da je slabo rastvorna u telesnoj tečnosti. Bioaktivnost prevlake obez-

beđuje osteointegraciju, odnosno srastanje kosti sa optimalno poroznom prevlakom. Brzina rastvaranja ne sme da bude veća od brzine srastanja, a stabilnost HAp prevlake obezbeđuje se povoljnim odnosom kristalne i amorfne faze u strukturi nanete prevlake. Na ove osobine utiče se izborom tehnike nanošenja prevlake, a suštinski kontrolom parametara samog postupka nanošenja. Atmosferski plazma-sprej postupak (APS) se najčešće primenjuje zbog svoje relativne jednostavnosti, dostupnosti, kao i zbog mogućnosti promene parametara u širokim granicama.

U toku ovih eksperimenata na uzorke od nerđajućeg čelika 316LVM nanete su stabilne hidroksiapatitne prevlake atmosferskim plazma-sprej postupkom. Na osnovu mikrostrukture prevlake praćene optičkom mikroskopijom određena je poroznost prevlake kao bitan parametar za srastanje sa kostima. Snimanjem na skenirajućem elektronskom mikroskopu utvrđena je morfologija prevlake. Praćena je brzina rastvaranja prevlake u vodenim rastvorima i na osnovu nje je utvrđeno da je postignuta zavodoljavajuća stabilnost prevlake.

EKSPERIMENTALNI DEO

APS je u osnovi postupak nanošenja sprejem istopljenih ili toplotom omekšalih čestica materijala na površinu supstrata. Čestice HAp praha dimenzija 50-100 μm ubrizgavaju se u visokotemperaturni plamen plazme, gde se brzo zagrevaju i ubrzavaju. Zagrejane čestice velikom brzinom udaraju o hladnu podlogu supstrata i hlade se formirajući prevlaku. Povoljno je što se tokom ovog postupka metalni materijal supstrata ne zagreva, čime se izbegavaju bilo kakve strukturne promene u njemu, koje bi uticale na promenu mehaničkih osobina.

Prepiska: M.D. Mihailović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, 11 000 Beograd, Srbija.

E-pošta: m.mihailovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 10. septembar, 2012

Rad prihvaćen: 24. oktobar, 2012

Brizgaljka za APS se sastoji od vodom hlađenih anode i katode, a noseći gas (argon, azot, vodonik i helijum) teče oko katode i kroz anodu koja se sužava u mlaznicu (slika 1). Plazmu stvara visokonaponsko pražnjenje koje dovodi do lokalne jonizacije i stvaranja provodnog luka između anode i katode. Elektrootporno zagrevanje usled luka izaziva zagrevanje gasa do veoma visokih temperatura, njegovu disocijaciju i jonizaciju i stvaranje plazme. Plazma koja izlazi iz anodne mlaznice je slobodna, odnosno neutralna (ne prenosi električnu struju). Prah se dovodi spolja u plamen plazme, gde se zagreva i ubrzava do te mere da se može brizgati sa udaljenosti od 25 do 200 mm. Korišćen je komercijalno dostupan HAp prah Amdry 60, kompanije Metco, USA, namenjen za medicinsku upotrebu. Plazma-sprej postupak je izveden pod atmosferskim uslovima (APS), mada se može izvoditi i u vakuum komorama koje su prethodno bile napunjene zaštitnim gasom pod niskim pritiskom.

Plazma-sprej postupak ima tu prednost što se pomoću njega mogu nanostiti prevlake od materijala sa visokom tačkom topljenja, kao što su vatrostalni materijali i keramika. Prevlake nanete ovim postupkom su generalno kompaktnije, čvršće i čistije u odnosu na prevlake dobijene korišćenjem postupaka termalnog nanošenja. Mogućnost variranja parametara, kojima se utiče na strukturu, bioaktivne i mehaničke osobine veoma je raznovrsna.

Izrađeni su uzorci (metalni supstrati od legure AISI316 LVM) za nanošenje plazma-sprej prevlake i to pločice (50 mm×25 mm×2mm) i epruvete ($2r = 25,4$ mm).

Eksperimenti nanošenja hidroksiapatitnih prevlaka APS postupkom rađeni su sa ciljem da se odrede parametri deponovanja HAp praha radi dobijanja prevlake na metalnom materijalu koja ima prihvatljive mikrostrukturne karakteristike i fazni sastav. Prevlake su nanete variranjem sledećih parametara: sastav plazmene gasne smeše, snage plazme, rastojanja mlaznice i metalnog supstrata, kao i masenog unosa praha.

U toku ovih istraživanja praćena je mikrostruktura prevlake optičkom mikroskopijom, kao i snimanjem na skeninrajućem elektronskom mikroskopu (SEM) – koje je iskorišćeno i za određivanje odnosa Ca/P pomoću EDX sonde. Ovaj odnos je bitan za praćenje kinetike rastvaranja u vodenim rastvorima (i rastvorima simulirane telesne tečnosti). Kinetika desorpcije/adsorpcije određivana je praćenjem rastvorljivosti Ca i P na telesnoj temperaturi i na povišenim temperaturama.

Poroznost prevlake određena je na mikrofotografijama pomoću softverske aplikacije Quick Photo Industrial 2.2. Rezultati poroznosti treba da budu optimalni kako bi prevlaka zadržala svoju konzistenciju i omogućila srastanje okolnog tkiva sa prevlakom.

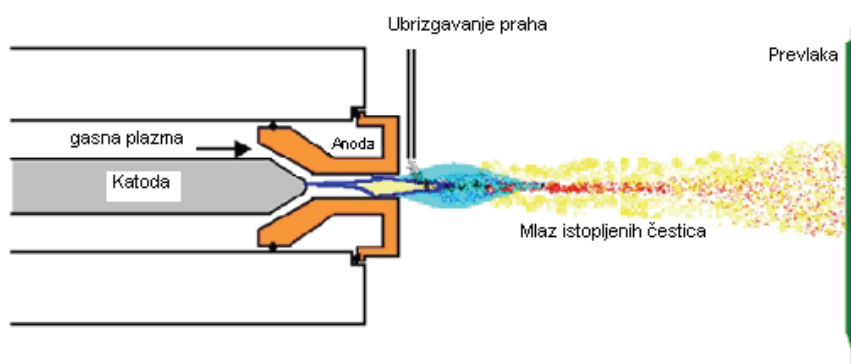
HAp prah je nanošen uz korišćenje dve različite plazmene gasne smeše Ar/H₂ i N₂/H₂, sa promenljivim udelom vodonika. Varirani su parametri deponovanja: snaga plazme (25–75 kW), udeo sekundarnog gasa, koncentracija vodonika, distanca nanošenja (100–250 mm) i maseni unos praha (1.5–5 g/s).

Athezija je određivana na epruvetama po standardu ASTM C633, tako što je na čeone delove kružnog poprečnog preseka epruveta nanet HAp prah, a oni su potom spojeni autopolimerizujućim akrilatim SIMGAL nakon čega je određivan Jangov modul elastičnosti.

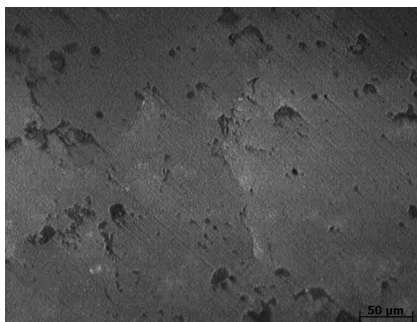
REZULTATI I DISKUSIJA

Karakteristični izgledi mikrostrukture prevlaka dobijenih plazma-sprej postupkom snimljeni optičkim mikroskopom Carl Zeiss Axovert CA 25 pri uvećanju od 200× i 500× prikazani su na slikama 2 i 3.

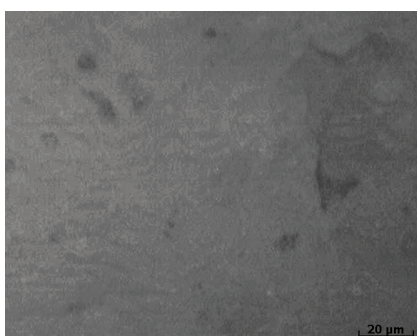
Osim zapreminskog udela pora, određen je i zapreminski udeo nestopljenih čestica, koje su ovde označene kao uključci u strukturi prevlake. U tabeli 1 dati su rezultati dobijeni poluautomatskom analizom slike. Rezultati ispitivanja poroznosti zadovoljavaju optimalan kvalitet koji prevlaka treba da ima kako bi sa jedne strane bilo obezbeđeno srastanje sa kostima, a sa druge strane dugotrajna stabilnost.



Slika 1. Shematski prikaz atmosferskog plazma-sprej postupka.
Figure 1. Schematic overview of the atmospheric plasma-spraying.



Slika 2. Izgled hidroksiapatitne plazma prevlake (uključci).
Figure 2. The appearance of the HAp coating (inclusions).



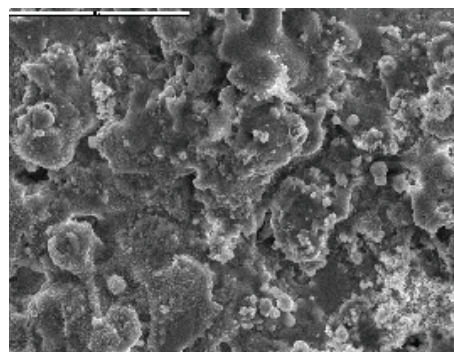
Slika 3. Izgled hidroksiapatitne plazma prevlake (pore).
Figure 3. The appearance of the HAp coating (pores).

Mikrostruktura, ali i odnos Ca/P praćeni su na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL JSM 5800 opremljenim EDX uređajem. Na slici 4 prikazana je mikrostruktura HAp prevlake. Prevlaka je kompaktna sa morfologijom tipičnom za navedene uslove nanošenja praha.

Dobijene prevlake su kompaktna, sa morfologijom tipičnom za HAp prevlaku tražene kristalčnosti i odnosa Ca/P od približno 2. Izmerene vrednosti odnosa Ca/P predstavljaju srednju vrednost merenja na više različitih mesta i u skladu sa literaturnim navodima [6,9]. Ahezija je određivana na epruvetama po standardu ASTM C633, a vrednosti Jangovog modula elastičnosti kreću se od 23 do 42 GPa. Dobijeni rezultati poroznosti su na donjoj granici saopštenih vrednosti [7–9], ali je ostvarena zadovoljavajuća ahezija [13].

Kristalčnost se određuje po posebnom obrascu kao odnos udela kristalne i amorfne faze u uzorku [4,11].

Analiza je pokazala da je na kontaktu samog metala i nanete prevlake veće prisustvo amorfne faze, koja ima veću rastvorljivost u telesnoj tečnosti od kristalnog oblika. Pojava amorfne faze na granici metal/hidroksiapatit je uobicaena zbog velike razlike u temperaturi metalnog supstrata i same plazme [2,10], ali je kontrolom parametara APS postupka moguće održati debljinu ovog sloja takvom da se u kontaktu sa telesnim tečnostima nalazi samo stabilniji, kristalni oblik.



Slika 4. Morfologija HAp prevlake; razmernik: 50 μm.
Figure .4 Morphology of the HAp coating; bar size: 50 μm.

Rastvorljivost prevlake određivana je u destilovanoj vodi na temperaturi bliskoj telesnoj temperaturi, na 37 °C, kao i na 100 °C, kako bi se proverila stabilnost nanete HAp prevlake, slike 5 i 6. Ova ispitivanja treba ponoviti u simuliranoj telesnoj tečnosti (SBF) kako bi bila potpuno uporediva sa literaturnim navodima. Pojavu amorfne faze treba izbeći na površini, a ispitivanjima je pokazano da je u toj oblasti preovlađujući sadržaj kristalne faze koja prevlaci daje zahtevanu stabilnost.

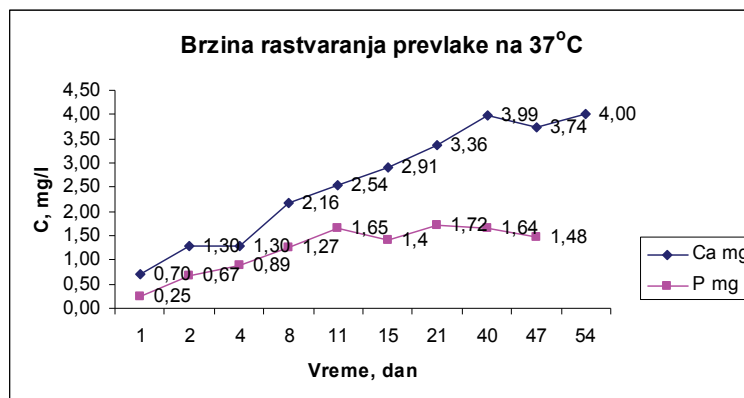
Plazma-sprej postupak nanošenja hidroksiapatitnih prevlaka na metalnu osnovu ortopedskog implantata pokazao se kao povoljan zbog velike primenljivosti i mogućnosti variranja samog praha koji se nanosi, ali još više zbog mogućnosti variranja velikog broja parametara kojima se utiče na buduću strukturu prevlake, a time i na njene mehaničke osobine i bioaktivnost.

Nanošenjem prevlake sprečava se direktan kontakt metalnog dela implantata sa okolnim tkivom, a hidroksiapatit zbog svoje biokompatibilnosti sa ljudskim organizmom, bioaktivnosti koja omogućava brže sras-

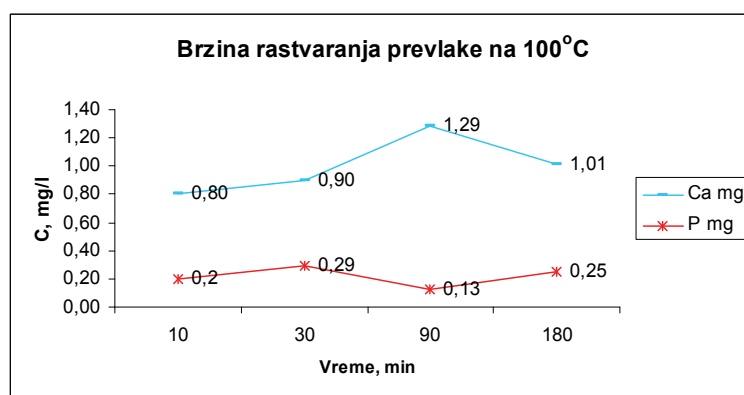
Tabela 1. Rezultati analize poroznosti prevlake sa fotografija mikrostrukture

Table. 1 The results of the coating porosity analysis obtained from the microstructure photographs

Oznaka uzorka	Sadržaj uključaka u prevlaci, %	Oznaka uzorka	Sadržaj pora u prevlaci, %
U 1	9,62	E 1	3,00
U 2	11,93	E 2	1,20
U 3	7,03	E 3	1,10
U 4	4,51	E 4	1,30
U 5	6,36	E 5	0,85
Srednja vrednost	7,89		1,49



Slika 5. Brzina rastvaranja prevlake na 37 °C.
Figure 5. Coating dissolution rate at 37 °C.



Slika 5. Brzina rastvaranja prevlake na 100 °C.
Figure 5. Coating dissolution rate at 100 °C.

tanje i bolju mehaničku fiksaciju omogućava manje habanje i veću trajnost implantata.

Fazne i mikrostrukturne karakteristike veoma zavise od uslova nanošenja prevlaka na supstrat, a osobine se mogu poboljšati dodavanjem vezivnog međusloja koji će uticati na strukturu i smanjiti količinu amorfnе faze na međufaznoj granici metal-hidroksiapatit.

ZAKLJUČCI

Plazma-sprej postupak ima tu prednost što se pomoću njega mogu nanostiti prevlake od materijala sa visokom tačkom topljenja, kao što su vatrostalni materijali i keramika. Prevlake nanete ovim postupkom su generalno kompaktnije, čvršće i čistije u odnosu na prevlake nanete drugim postupcima termalnog nanošenja. Mogućnost variranja parametara, a time uticaj na strukturu, bioaktivne i mehaničke osobine veoma je raznovrsna.

Dobijene prevlake su kompaktnе, sa morfologijom tipičnom za HAp prevlaku tražene kristalichnosti i odnosa Ca/P od približno 2. Dobijeni rezultati poroznosti su u intervalu saopštenih literaturnih vrednosti, a ostvarena je zadovoljavajuća athezija.

Zahvalnost

Ovaj rad je rezultat rada na projektu TR 34002 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] T. Atsumi, S. Fujisawa, K. Tonosaki, (Meth)acrylate monomer-induced cytotoxicity and intracellular Ca^{2+} mobilization in human salivary gland carcinoma cells and human gingival fibroblast cells related to monomer hydrophobicity, *Biomater.* **27** (2006) 5794–5800.
- [2] R.B. Heimann, H. Kurzweg, D.G. Ivey, M.L. Wayman, Microstructural and *in vitro* chemical investigations into plasma-sprayed bioceramic coatings, *Inc. J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* **43** (1998) 441–450.
- [3] J.M. Choi, H.E. Kim, I.S. Lee, Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate, *Biomater.* **21** (2000) 469–473.
- [4] M. Mihailović, A. Patarić, Z. Gulišija, Dj. Veljović, Dj. Janačković, Electrophoretically deposited nanosized hydroxyapatite coatings on 316lvm stainless steel for orthopaedic implants, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **17** 1 (2011) 45–52.

- [5] M. Mihailović, A. Patarić, Z. Gulišija, Z. Janjušević, M. Sokić, Č. Lačnjevac, The possibility of bioactive coatings obtaining by electrophoretic deposition of HAp on the steel implants, *Zaštita materijala* **53** (2012) 62–67.
- [6] N. Eliaz, T.M. Sridhar, U.K. Kamachi Mudali, B. Raj, Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications, *Surf. Eng.* **21** (2005) 1–5.
- [7] L. Sun, C.C. Berndt, C.P. Grey, Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Mater. Sci. Eng., A* **360** (2003) 70–84.
- [8] P. Sakar, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996), 1987–2002.
- [9] L. Sun, C. Brendt, K.A. Gross, A. Kuchuk, Material fundamental and clinical performance of plasma-sprayed Hap coatings: A Review, *J. Biomed. Mater. Res.* **58** (2001) 570–572.
- [10] L. Chou, B. Marek, W.R. Wagner, Effects of hydroxyapatite coating crystallinity on biosolubility, cell attachment efficiency and proliferation *in vitro*, *Biomater.* **20** (1999) 977–985.
- [11] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000), 2377–2387.
- [12] Z. Gulišija, A. Patarić, M. Mihailović, M. Sokić, Zaštitne prevlake na bazi hidroksiapatita na implantatima za ortopedsku hirurgiju, Monografija: Korozija i zaštita materijala, Z. Gulišija, Č. Lačnjevac (Eds.), ITNMS I IDK, Beograd, 2012, str. 715–739.
- [13] M.R. Mucalo, D.L. Foster, B. Wielage, S. Steinhäuser, H. Mucha, D. Knighton, J. Kirby, The novel use of waste animal bone from New Zealand agricultural sources as a feedstock for forming plasma sprayed hydroxyapatite coatings on biomedical implant materials, *J. Appl. Biomater. Biomech.* **2** (2004) 96–104.

SUMMARY

THE POSSIBILITIES OF ATMOSPHERIC PLASMA-SPRAYING APPLICATION TO OBTAIN HYDROXYAPATITE COATINGS ON THE STAINLESS STEEL SAMPLES

Marija D. Mihailović, Aleksandra S. Patarić, Zvonko P. Gulišija, Zoran V. Janjušević, Miroslav D. Sokić

Institute for Technology of Nuclear and other Mineral Raw Materials, Franchet d'Esperey St 86, 11 000 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

For decades, the standard metallic materials for hip implants, besides the 316LVM stainless steel, were titanium- and cobalt/chromium-based alloys. Although bioinert, due to their corrosion resistance, they are not biocompatible. Contemporary surgical implants are no longer made solely from bioinert metals anymore, but with deposited bioactive hydroxyapatite (HAp) coatings. Hydroxyapatite is chemically identical with the mineral constituent of bones and teeth, which, besides its biocompatibility, provides bioactivity as well. The HAp limitations are, however, weak tensile strength and low fatigue resistance for long term loadings, if used alone. This is the reason for HAp to be deposited onto the surgical implant, and to enable its bioactivity, which means intergrowth with bones, and therefore the long-lasting and mechanical stable non-cemented prosthesis. This is important predominantly because of the need for such prostheses for younger population and a better life quality. There are several contemporary techniques that have been used for deposition of these coatings onto the metal implant. The possibilities of atmospheric plasma-spraying for obtaining stable HAp coatings on 316LVM stainless steel, ordinarily used as a standard material for hip implants production, are presented in this paper. The coatings of a commercially available hydroxyapatite powder were plasma-sprayed onto specimens of medical grade 316LVM stainless steel under various operating conditions. Optical microscopy was used for microstructure and porosity characterization, while the coating morphology and Ca/P ratio were analyzed using an SEM equipped with EDX. The coating microstructure varied from a porous to a glassy structure, depending on the operating conditions and coating thickness. Coating porosity was determined to be at the lower required limit requested for the bone-coating intergrowth possibility, but nevertheless adhesion measurements showed good results. The Ca/P ratio was determined for both as-deposited coatings and after ageing in distilled water for various time and temperature combination.

Keywords: Atmospheric plasma-spraying
• Hydroxyapatite • Stainless steel
316LVM