

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ БІОСУМІСНИХ ПОКРИТТІВ З ПОРОШКУ ГІДРОКСИАПАТИТУ, ЛЕГОВАНОГО СРІБЛОМ, МЕТОДОМ МІКРОПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ

С.М. Калюжний¹, С.Ю. Максимов¹, С.Г. Войнарович¹, О.М. Кислиця¹, Н.В. Ульянович²,
В.В. Коломієць², В.М. Теплюк¹, Н.В. Прохоренкова³

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: 14dep_pwi@ukr.net

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ. 03142, м. Київ, вул. Омеляна Прицака, 3.
E-mail: dir@ipms.kyiv.ua

³Школа архітектури, будівництва та енергетики, Східно-Казахстанський технічний університет ім. Д. Серікбаєва, 070004, м. Усть-Каменогорськ, вул. Протозанова, 69, Казахстан. E-mail: kense@edu.ektu.kz

У роботі досліджено формування біокерамічних покриттів із гідроксиапатиту (ГА), легованого сріблом (ГА+Ag), методом мікроплазмового напилення (МПН) на титанові підкладки. Проаналізовано вплив технологічних параметрів МПН (сила струму, витрата плазмоутворюючого газу, дистанція напилення) та розмір частинок порошку на ступінь розплавлення частинок, морфологію поверхні та фазовий склад покриттів. Встановлено, що за оптимізації режимів МПН в аргонному мікроплазмовому струмені можливо керувати термічним розкладанням ГА та співвідношенням кристалічної й аморфної фази під час формування покриття ГА+Ag. Доведено, що отримані методом МПН покриття ГА+Ag проявляють антибактеріальну активність щодо *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* та *Pseudomonas aeruginosa*: вони повністю пригнічують зростання кишкової палички та суттєво знижують життєздатність інших протестованих мікроорганізмів. Покриття ГА+Ag на підшарі з цирконію продемонстрували адгезійну міцність, яка перевищує 15 МПа, що є достатнім показником для застосування отриманих покриттів на поверхнях імплантатів. Отримані результати підтверджують ефективність використаного методу МПН та перспективність його застосування для створення економічних, технологічно оптимальних і біофункціональних покриттів на титанових імплантатах. Бібліогр. 38, табл. 2, рис. 5.

Ключові слова: мікроплазмове напилення, біосумісне покриття, легований сріблом гідроксиапатит, сплет-тест, фазовий склад покриттів

Вступ. Застосування металевих імплантатів у ортопедії та стоматології супроводжується низкою проблем, пов'язаних із забезпеченням їхньої остеоінтеграції та довготривалої стабільності в організмі.

Одним із найефективніших підходів до підвищення остеоінтегративних властивостей біоінертних титанових сплавів є модифікація їхньої поверхні шляхом нанесення біокерамічних покриттів на основі гідроксиапатиту (ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) — основного мінерального компонента кісткової тканини [1].

Гідроксиапатитові покриття сприяють формуванню міцного та стабільного контакту між імплантатом і кістковою тканиною, прискорюють процес остеоінтеграції, а також знижують ризик вивільнення іонів металів зі сплаву в навколишню тканину, що зменшує ймовірність виникнення цитотоксичних реакцій [2].

Однак такі покриття не усувають проблему бактеріальних інфекцій, які й надалі залишають-

ся однією з провідних причин післяопераційних ускладнень [3].

Сучасні дослідження зосереджені на створенні стратегій антибактеріального захисту поверхні імплантатів із пролонгованою дією. Перспективним рішенням є легування ГА-покриттів іонами металів із вираженою антимікробною активністю, зокрема сріблом, що дозволяє значно зменшити ризик розвитку інфекцій без необхідності системного застосування антибіотиків [4, 5].

Для формування ГА-покриттів використовують різні методи: золь-гель синтез, плазмове та лазерне напилення, імпульсне та електрофоретичне осадження, біоміметичні підходи, мікродугове оксидування, RF- та мікрохвильове напилення, електроспінінг, піроліз розпиленням, а також їх комбінації [6–8]. Найбільшого поширення набув метод плазмово-дугового напилення завдяки відносно низькій вартості, технологічності та можливості нанесення покриттів на вироби складної форми. Важливо, що саме ця технологія схвалена FDA (Food and Drug

Калюжний С.М. – <https://orcid.org/0000-0002-8132-3930>, Максимов С.Ю. – <https://orcid.org/0000-0002-5788-0753>,
Войнарович С.Г. – <https://orcid.org/0000-0002-4329-9255>, Кислиця О.М. – <https://orcid.org/0000-0001-8894-4660>,
Ульянович Н.В. – <https://orcid.org/0000-0002-8806-0280>, Коломієць В.В. – <https://orcid.org/0000-0003-2322-7091>,
Теплюк В.М. – <https://orcid.org/0009-0009-9587-0327>, Прохоренкова Н.В. – <https://orcid.org/0000-0001-5987-6929>

© С.М. Калюжний, С.Ю. Максимов, С.Г. Войнарович, О.М. Кислиця, Н.В. Ульянович, В.В. Коломієць, В.М. Теплюк, Н.В. Прохоренкова, 2025

Administration, США) для створення ГА-покриттів на медичних імплантатах [9, 10].

Разом з тим традиційне плазмово-дугове напилення має низку обмежень. Екстремальні термічні умови процесу (температура плазмового струменя сягає 10 000...15 000 °K), а також відмінність коефіцієнтів термічного розширення металевої основи й керамічного покриття зумовлюють появу залишкових напружень, розтріскування та зниження адгезії [11]. У зв'язку з цим інтенсивного розвитку набуває технологія мікроплазмового напилення (МПН), яка дає змогу істотно знизити тепловий вплив на основу [12–15].

Ключова перевага МПН полягає у використанні ламінарного мікроплазмового струменя з протяжною високотемпературною зоною, що забезпечує рівномірне прогрівання частинок порошку та знижує ризик їх перегрівання чи розкладання. Використання аргону як плазмотворюючого газу додатково мінімізує термічні градієнти всередині частинок. Нижча тепла потужність мікроплазмового струменя дозволяє наносити покриття навіть на вироби малих розмірів та з тонкими стінками без ризику їх деформації.

На сьогодні значна кількість досліджень присвячена моделюванню та аналізу впливу технологічних параметрів (потужності плазмотрона, дистанції напилення, складу та витрати плазмотворюючого газу, транспортування порошку) на властивості отриманих покриттів [16–18].

Як відомо, термічне напилення передбачає осадження розплавлених або напіврозплавлених частинок на шорстку поверхню основи. При зіткненні вони деформуються, утворюючи сплети, які швидко тверднуть і формують шар покриття. Характер взаємодії частинок з основою впливає на їх адгезію, а подальше нарощування шарів формує мікроструктуру покриття [19]. Такі властивості, як

пористість і міцність зчеплення, безпосередньо залежать від характеристик окремих сплетів [20]. Тому дослідження механізмів їхнього формування має важливе значення для оптимізації технології.

Попри численні теоретичні, аналітичні та експериментальні роботи, процес формування сплетів під час створення покриттів із гідроксиапатиту, легованого сріблом (ГА+Ag), методом МПН залишається недостатньо вивченим.

Метою даної роботи було дослідження впливу технологічних параметрів мікроплазмового напилення та розміру частинок порошку на стан частинок порошку ГА+Ag під час їхнього зіткнення з основою, а також аналіз фазових перетворень у покриттях і визначення їхніх антибактеріальних властивостей.

Матеріали, обладнання та методики проведення експерименту. У якості напилювального матеріалу були використані керамічні порошки гідроксиапатиту, легованого сріблом (2 %) (Центр науково-технічних рішень «БІОМАТТЕХ», Україна), високої чистоти (> 99 %) з розміром частинок 40...63 та 80...100 мкм. Порошки отримували методом хімічного осадження з солей кальцію (нітрат кальцію тетрагідрат) та амонію (діамоній фосфат), з подальшим старінням, промиванням, відділенням і сушінням утвореного осаду, а також його наступною механічною та термічною обробкою. Частинки порошку мають переважно осколкову форму (рис.1, а), проте завдяки операції обкатки кути багатьох частинок згладжені (рис.1, б), що забезпечило їм достатню текучість – 68...75 с/50 г .

Результати аналізу фазового складу порошків ГА+Ag показано на рис. 2.

Фазовий склад порошку є повністю кристалічним $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, із співвідношенням Ca/P-1,67. Перевірка текучості порошків ГА за умов

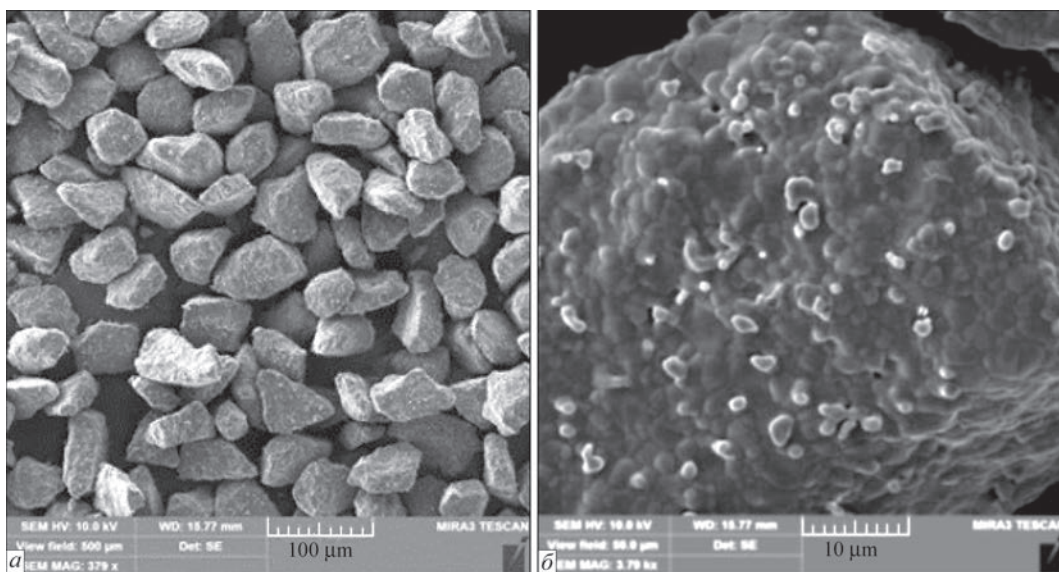


Рис. 1. Зовнішній вигляд частинок порошку ГА+Ag фракцією 40...63 мкм

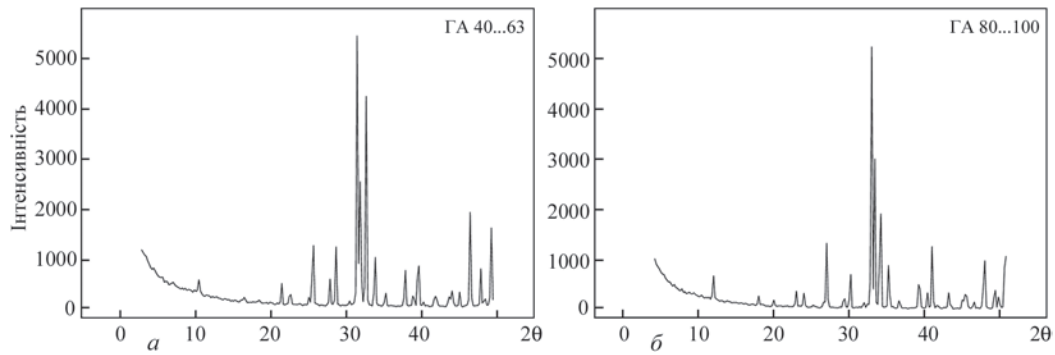


Рис. 2. Результати РФА порошків ГА+Ag: а – фракції 40...63 мкм та б – фракції 80...100 мкм

роботи порошкового дозатора, яким комплектується установки МПН-004, показала, що отримані порошки мають достатню текучість для забезпечення стабільного та відтворюваного процесу напilenня.

Для проведення експериментів із розпилення порошків ГА+Ag використовували установку мікроплазмового напilenня МПН-004, яка укомплектована мікроплазмотроном виробництва Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України [21]. Докладніше про особливості процесу мікроплазмового напilenня біосумісних покриттів із гідроксиапатиту описано у попередній роботі [22].

Для вивчення впливу параметрів режиму МПН, таких як сила струму (I , А), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/хв), дистанція напilenня (H , мм) і фракція порошку (обрано їх середній розмір (D_v , мкм)) на розплавлення частинок порошку ГА+Ag, було використано методику «сплет-тесту». Значення параметрів режимів напilenня обрано згідно з планом експерименту, який був побудований за допомогою методу математичного планування із застосуванням матриці 2^{4+1} (табл. 1).

Отримання сплетів проводили за допомогою переміщення скляних пластин розміром $75 \times 25 \times 2$ мм у площині, перпендикулярній до осі мікроплазмового струменя. Як результат, було закріплено на скляній основі поодинокі деформовані при контакті з її поверхнею частинки матеріалу, що напильюється, у вигляді сплетів. Візуальний аналіз зовнішнього вигляду сплетів був проведений за допомогою фотозйомки цифровим фото-

Таблиця 1. Матриця для дослідження впливу параметрів режиму МПН на стан частинок порошку (ГА+Ag) при напilenні

№ режиму	I , А	$Q_{пл}$, л/хв	H , мм	D_v , мкм
1	45	2	160	90
2	45	2	80	50
3	45	1	160	50
4	45	1	80	90
5	35	2	160	50
6	35	2	80	90
7	35	1	160	90
8	35	1	80	50

апаратом Nikon D40x (Nikon Corporation, Японія), закріпленим на мікроскопі Unitron Versamet 2 (Unitron Inc., США). За зовнішнім виглядом і структурою закріплених на основі частинок порошку у вигляді сплетів проведено їхню класифікацію та аналіз стану, в якому перебувала частинка при зіткненні з основою.

Структуру та елементний склад зразків вивчали на поперечних шліфах. Підготовку перерізів здійснювали шляхом поетапного шліфування й полірування за стандартними процедурами із застосуванням обладнання та витратних матеріалів компанії Struers (Данія). Мікроструктурні дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі CamScan S4 (Cambridge Scanning Company Ltd., Великобританія) у режимі пружно-відбитих електронів (фазовий контраст) при прискорювальній напрузі 20 кВ. Елементний склад аналізували методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) за допомогою енергорозсіювального детектора Oxford Link Pentafet 5518 EDS та програмного комплексу INCA 4.05. Калібрування детектора здійснювали по кобальту при напрузі 20 кВ. Вимірювання проводили при 20 кВ. Абсолютна похибка методу при кількісному аналізі не перевищує 5 %, за наявності калібрівочного зразка – 2,5 %. Похибка розрахунку елементів з отриманих спектрів залежить від шорсткості поверхні, часу набору спектра, хімічного елемента та складає 0,15...0,85 %.

Рентгенографічне дослідження порошків і покриттів проводили методом ширококутової рентгенівської дифракції із застосуванням дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Японія), рентгенооптичну схему якого реалізовано шляхом пропускання первинного пучка через зразок із використанням випромінювання $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). При аналізі отриманих дифрактограм визначали вміст кристалічної фази $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, а також домішки інших кристалічних або аморфних фаз. Як основу використовували пластини із титану марки BT1-00 розміром 10×10 мм.

Антибактеріальну активність покриття з ГА+Ag щодо патогенів *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli* оцінювали згідно з ДСТУ ISO 18593-2006 на базі ДП «Науковий

центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки ім. академіка Л.І. Медведя» МОЗ України.

Результати досліджень та їх обговорення.

Використовуючи підхід, що передбачає виокремлення трьох характерних зон у поперечному перерізі частинки ГА, які формуються під час її нагрівання та плавлення в плазмовому струмені — нерозплавлене кристалічне ядро, шар розплавленого стехіометричного ГА та зовнішній перегрітий шар із продуктами термічного розкладання [23, 24], було проведено аналіз зображень сплетів, отриманих у ході експерименту. У результаті виокремлено три характерні типи сплетів, зовнішній вигляд яких наведено на рис. 3.

Аналіз впливу технологічних параметрів (сила струму, витрата плазмоутворюючого газу, дистанція напылення) та розмір частинок порошку показав, що повне розплавлення матеріалу відбувається на всіх режимах МПН, окрім № 7 (табл. 1). Це зумовлено використанням у режимі № 7 мінімального значення сили струму в поєднанні з частинками великого розміру (ГА+Ag), що не забезпечило їх повного плавлення. Крім того, збільшена дистанція напылення спричинила передчасне охолодження поверхні частинок поза зоною мікроплазмового струменя та часткове затвердіння рідкої фази, внаслідок чого на поверхні основи залишалися незначна кількість рідкої фази (рис. 3, режим № 7).

При режимі № 2, навпаки, спостерігалось формування перегрітих сплетів із характерною наявністю рідкої фази у вигляді крапель навколо них. Це пояснюється комбінацією параметрів МПН: високим значенням сили струму (45 А), мінімальною дистанцією напылення (80 мм) та відносно малими за розміром частинками (50 мкм).

Найменш перегрітими виявилися сплети, отримані при параметрах режиму № 6, де сила струму становила 35 А, витрата плазмоутворюючого газу — 2 л/хв, дистанція напылення — 80 мм, розмір частинок — 90 мкм. За таких умов температура

мікроплазмового струменя була нижчою, що зменшувало ймовірність перегріву, а більші частинки зазнавали меншого прискорення та деформації, формуючи дископодібні сплети.

Відомо, що форма сплету безпосередньо впливає на адгезію покриття. Для термічних методів нанесення реалізуються три механізми зв'язку: хімічний, фізичний і механічний, причому домінує останній [25–28]. Оскільки сплет є елементарним осередком нарощування шару, то якість його зчеплення з підкладкою визначає адгезійну міцність усього покриття. Центральна дископодібна частина сплету повинна мати щільний контакт з основою, чому сприяє перпендикулярна дія динамічного тиску частинки. Натомість бризки та фрагменти, що розлітаються паралельно поверхні, закріплюються слабше і можуть стати «слабкою ланкою» у структурі покриття.

Інтенсивне нагрівання частинок ГА у плазмовому струмені та подальше їхнє швидке охолодження на основі провокують структурні та фазові перетворення: дегідроксильовані фази (оксигідроксиапатит — ОГА, трикальційфосфат — ТКФ, тетракальційфосфат — ТТКФ) та аморфний фосфат кальцію (АФ) [29]. Оскільки швидкість резорбції цих фаз у фізіологічному середовищі перевищує таку для стехіометричного ГА, їхній надлишок може призвести до передчасної деградації покриття та порушення остеоінтеграції [30].

У низці робіт [31] показано, що ключовим фактором формування фазового складу є тепловміст плазмового струменя та теплопровідність плазмоутворюючого газу. Використання сумішей Ar/H₂ або Ar/He різко підвищує теплопровідність плазми та градієнт температур у частинці, що посилює фазовий розклад [32]. Так, критерій Біо (Bi) для оксидних керамік у Ar-плазмі становить 0,04...0,10, тоді як у H₂-плазмі зростає до 1,2...3,5 [33], що вказує на мінімальні температурні перепади саме в умовах Ar-плазми. Нега-

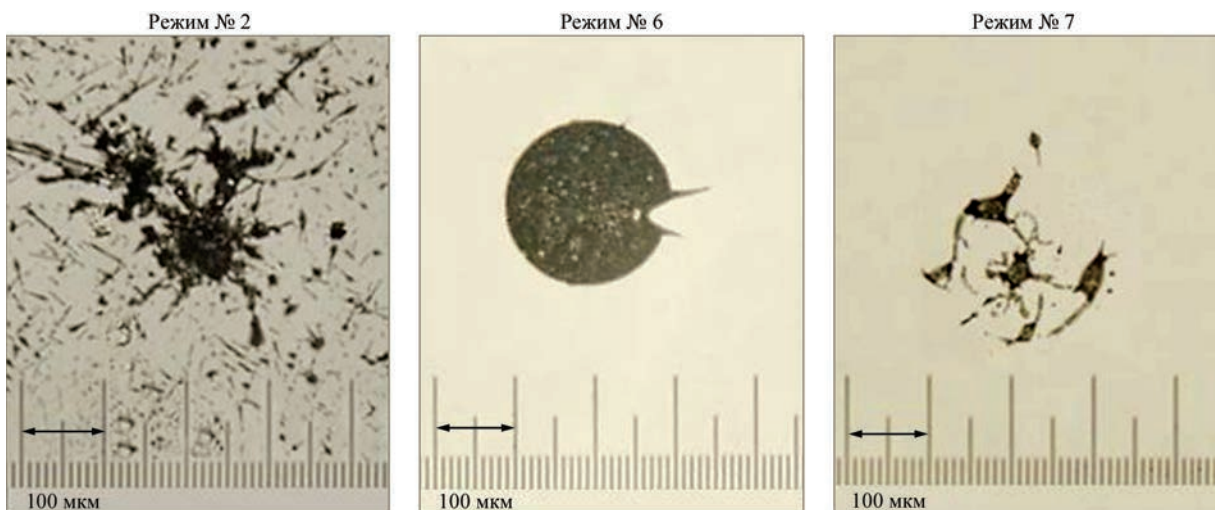


Рис. 3. Сплети частинок порошку (ГА +Ag) при різних режимах МПН

тивний вплив водню підтверджено експериментально [34]. Таким чином, застосування чистого аргону при мікроплазмовому напиленні забезпечує більш сприятливі теплові умови для зниження перегріву частинок і ступеня їхнього розкладання, а також сприяє формуванню сплетів більшої товщини та зменшенню аморфізації. Це дає змогу регулювати фазовий склад та оптимізувати біоактивність покриттів.

Отже, центральним завданням у розробці оптимальних покриттів є досягнення балансу між біосумісністю, яка забезпечується високою кристалічністю стехіометричного ГА, та покращеними механічними властивостями, що асоціюються з наявністю контрольованої кількості аморфної фази (зазвичай 10...15 %) [35].

На рис. 4 показано результати рентгенографічних досліджень отриманих покриттів. З рентгеновської дифрактограми для зразка, отриманого на режимі № 2, видно, що покриття складається з однофазного кристалічного гідроксиапатиту. Інтенсивні та вузькі дифракційні максимуми відповідають еталонним даним для гексагональної структури ГА. Сторонні кристалічні фази, зокрема продукти термічної дисоціації, не виявлено. Висока інтенсивність піків і низький рівень фону свідчать про високий ступінь кристалічності отриманого покриття.

Високу інтенсивність рефлексу $(00_2) / (00_2)$ (приблизно $2\theta \approx 25,8...26^\circ$), яка вища за зазвичай найсильніший рефлекс — біля $\approx 31,7...32^\circ$ (211) за стандартною карткою для ГА, можна пояснити преферованою орієнтацією кристалітів (*texture*), коли кристаліти орієнтовані таким чином, що їхня *c*-вісь паралельна поверхні покриття, тоді (00_1) -рефлекси (особливо (00_2)) посилюються відносно випадкового порошку.

Невеликий зсув піків вправо по 2θ означає, що кристалічна решітка стиснулася – стала компактнішою в тому напрямку, який дає даний рефлекс. Скоріше за все, це означає втрату OH^- з утворенням оксигідроксиапатиту, що змінює параметри та призводить до скорочення *d* у певних напрямках.

Таким чином, згідно з отриманою дифрактограмою, режим напилення № 2 забезпечив збере-

ження структури гідроксиапатиту. Це стало можливим завдяки короткому часу взаємодії частинок із мікроплазмовим струменем, що зумовлено малою дистанцією напилення, високою витратою плазмоутворюючого газу та інтенсивним витокотом струменя. Невеликий розмір частинок сприяв їхньому швидкому прискоренню, досягненню високої швидкості та осадженню на поверхні основи за мінімальний проміжок часу. У свою чергу, високе значення сили струму забезпечило їхнє повне розплавлення й закріплення на підкладці. Сукупність зазначених умов дала змогу сформувати покриття з однофазного кристалічного гідроксиапатиту.

Аналіз рентгеновської дифрактограми зразка, сформованого на режимі № 6, показав, що покриття має двофазний кристалічний гідроксиапатит, як основна фаза (85 %) та α -трикальційфосфат (α -ТКФ) у кількості 15 %. Усі наявні піки є гострими та чітко вираженими, що свідчить про високу ступінь кристалічності обох фаз у складі покриття. Підняття фону в області малих кутів ($10...25^\circ$) незначне, що вказує на малу кількість аморфної складової. Формування біорезорбованої фази α -ТКФ відбулося внаслідок часткової термічної дисоціації вихідного порошку ГА в умовах мікроплазмового струменя. Отримане двофазне покриття з високим ступенем кристалічності є перспективним для застосування в імплантології завдяки поєднанню стабільної основи ГА та біоактивної, більш розчинної фази α -ТКФ, але її наявність може призвести до зниження стійкості покриття в перспективі.

Двофазний склад покриття зразка, сформованого на режимі № 6, пояснюється низкою факторів. Значний розмір частинок порошку зумовлював їхнє менше прискорення в мікроплазмовому струмені, що подовжувало перебування у високотемпературній зоні та забезпечувало поступове нагрівання до повного розплавлення, попри мінімальні значення сили струму та нижчу температуру струменя. Використання малої дистанції напилення знижувало ризик затвердіння поверхневого шару розплаву, що сприяло фіксації частинок у процесі формування покриття у повністю розплавленому стані з мінімальною деформацією та забезпечувало збереження значної частки кристалічної фази гідроксиапатиту.

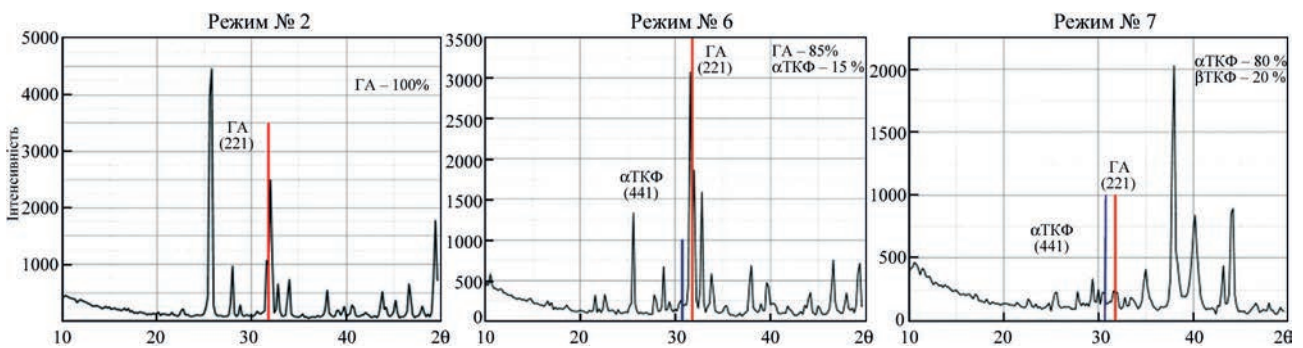


Рис. 4. Рентгенограми покриттів з ГА+Ag для режимів напилення МПН № 2, 6, 7 згідно з табл. 1.

Таблиця 2. Елементний склад Zr–ГА+ Ag покриття

Результати у масових величинах, %									
Номер спектра	C	O	Si	P	Ca	Zr	Ag	Nb	Загальний
спектр 1	9,94	43,48	1,29	15,41	29,14	–	0,75	–	100
спектр 2	–	5,14	–	–	–	91	–	3,86	100

Відповідно до рентгенівської дифрактограми зразка з покриттям, сформованим на режимі № 7, встановлено, що термічний вплив мікроплазмового струменя вирізняється мінімальним значенням сили струму, найбільшою дистанцією напилення та використанням частинок великого розміру, що призводило до розплавлення лише їхнього поверхневого шару. Такі частинки без достатньої кількості рідкої фази відсакували від основи. Таким чином, покриття формувалось з рідкого поверхневого шару, фазовий склад якого становить близько 80 % α -ТКФ та 20 % β -ТКФ. Наявність вираженого гало на дифрактограмі підтверджує присутність аморфної фази (АФ). Відомо, що гідроксиапатитові покриття, які містять певну частку аморфного фосфату кальцію, вирізняється підвищеною міцністю та зносостійкістю порівняно з їхніми повністю кристалічними аналогами [36]. Крім того, контрольоване розчинення АФ у фізіологічному середовищі може сприяти прискореному вивільненню іонів Ca^{2+} та PO_4^{3-} , що, в свою чергу, стимулює зростання кісткової тканини на ранніх етапах імплантації. Однак цей процес також може призвести до прискореної деградації покриття [37]. Таким чином, умови напилення на режимі № 7 забезпечують формування повністю біорезорбованих покриттів, що складаються виключно з різних поліморфних модифікацій трикальційфосфату.

У [38] продемонстровано ефективність методу мікроплазмового напилення при створенні біосумісних металокерамічних двошарових покриттів, що складаються з підшару цирконію (Zr) та верхнього шару ГА, призначених для нанесення на поверхні імплантатів із титанового сплаву. Випробування на адгезію показали, що двошарове покриття Zr–ГА демонструє міцність на відрив $28,0 \pm 4,2$ МПа, що перевищує мінімально допустимі значення –15 МПа (згідно зі стандартом ISO 13779-2), підтверджуючи ефективну механічну інтеграцію з основою. Біологічні дослідження засвідчили, що склад покриття впливає на проліферацію мезенхімальних стовбурових клітин, що підкреслює ключову роль хімічного складу і топографії поверхні у регуляції клітинної відповіді. Виходячи з наведених результатів нанесення гідроксиапатитового покриття (режим напилення № 2), нами було сформовано двошарове покриття Zr–ГА+Ag із використанням цирконію як підшару. Мікроструктуру отриманого покриття наведено на рис. 5.

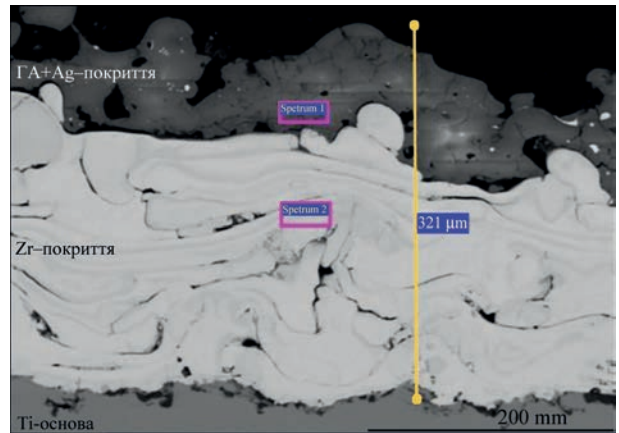


Рис. 5. СЕМ зображення мікроструктури покриття Zr–ГА+Ag, із показаними участками дослідження енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Результати аналізу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (табл. 2) підтверджують хімічний склад системи з підшару на основі Zr та покриття ГА+Ag. У процесі досліджень також було встановлено, що під час формування покриттів методом МПН відбувається зниження концентрації срібла з 2 до 0,75 %. Це пояснюється випаровуванням активних частинок срібла, які входять до структури порошку ГА.

Вивчення антибактеріальних властивостей покриттів із ГА+Ag, отриманих методом МПН, щодо патогенів *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli* показало, що кількість життєздатних клітин досліджуваних мікроорганізмів після експозиції протягом 45 хв (у % від контрольного зразка) становила:

- *E. coli* (кишкова паличка) 0 %
- *S. aureus* (золотистий стафілокок) 46,6 %
- *P. aeruginosa* (синьогнійна паличка) 39,5 %.

Таким чином, можна зробити висновок, що покриття з гідроксиапатиту, легованого сріблом, отримані методом МПН, попри вплив високих температур, зберігають виражені антибактеріальні властивості. Це свідчить про їхню перспективність для запобігання бактеріальним ускладненням на поверхнях титанових імплантатів на ранніх стадіях після імплантації.

Висновки

1. Мікроплазмове напилення, завдяки малій потужності мікроплазмового струменя та використання чистого аргону як плазмоутворюючого газу, дає змогу формувати біокерамічні покриття з гідроксиапатиту, легованого сріблом, із мінімальним ризиком перегріву основи та розкладання ма-

теріалу, що напилюється, порівняно з традиційним плазмово-дуговим напиленням.

2. Доведено, що фазовий склад покриттів можна регулювати шляхом оптимізації режимів мікроплазмового напилення, що дозволяє мінімізувати утворення небажаних фаз (ТКФ, ТТКФ, CaO) та досягати оптимального співвідношення кристалічної та аморфної складових.

3. Згідно з аналізом дифрактограм покриттів із гідроксиапатиту (режим № 2) із такими технологічними параметрами мікроплазмового напилення: сила струму — 45 А, витрата плазмоутворюючого газу — 2 л/хв, дистанція напилення — 80 мм, фракція порошку — 50 мкм, забезпечує збереження однофазної кристалічної структури гідроксиапатиту в покритті та може бути рекомендований для його отримання.

4. Антибактеріальні властивості покриттів GA+Ag підтверджено на патогенах: із повним пригніченням росту *E. coli* (до 0 %) та суттєвим зниженням життєздатності *S. aureus* (до 46,6 %) і *P. aeruginosa* (до 39,5 %), що вказує на доцільність використання таких покриттів для профілактики інфекційних ускладнень після імплантації.

5. Метод мікроплазмового напилення є економічною та універсальною технологією, придатною для нанесення покриттів при масовому виробництві титанових імплантатів малого розміру чи зі складною геометрією із заданими біосумісними й антибактеріальними властивостями.

Опубліковані результати були отримані в рамках реалізації проекту «Розробка інноваційних біосумісних антибактеріальних покриттів та технології їх нанесення на ортопедичні імплантати для застосування при лікуванні травм у військовослужбовців та цивільних громадян» за грантової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України» згідно з договором № 032/0070 від 03.03.2025.

Подяка

Автори висловлюють щирю подяку Ярославу Стельмаху та Валерію Демченку за цінну допомогу в проведенні рентгенографічних досліджень методом РФА поверхні покриттів та вивченні їх мікроструктури методом СЕМ, що зробило вагомий внесок в аналіз характеристик покриттів у цій науковій роботі.

Список літератури/References

1. Eliaz, N., & Metoki-Shlubsky, N. (2017). Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications. *Materials*, 10(4), 334. <https://doi.org/10.3390/ma10040334>
2. Heimann, R. B. (2024). Plasma-Sprayed Osseointegrative Hydroxylapatite Coatings for Endoprosthetic Hip Implants: Phase Composition, Microstructure, Properties, and Biomedical Functions. *Coatings*, 14(7), 787. <https://doi.org/10.3390/coatings14070787>

3. Gupta, T. T., et al. (2020). Staphylococcus aureus aggregates on orthopedic materials under varying levels of shear stress. *Applied and Environmental Microbiology*, 86(19). <https://doi.org/10.1128/aem.01234-20>
4. Godoy-Gallardo, M., Eckhard, U., Delgado, L. M., de Roo Puente, Y. J. D., Hoyos-Nogués, M., Gil, F. J., & Perez, R. A. (2021). Antibacterial approaches in tissue engineering using metal ions and nanoparticles: From mechanisms to applications. *Bioactive Materials*, 6(12), 4470–4490. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.033>
5. Dube, E., & Okuthe, G. E. (2025). Silver Nanoparticle-Based Antimicrobial Coatings: Sustainable Strategies for Microbial Contamination Control. *Microbiology Research*, 16(6), 110. <https://doi.org/10.3390/microbiolres16060110>
6. Rios-Pimentel, F. F., Méndez-González, M. M., & García-Rocha, M. (2023). A short review: hydroxyapatite coatings for metallic implants. *Heat Treatment and Surface Engineering*, 5(1). <https://doi.org/10.1080/25787616.2023.2202002>
7. Bansal, G., Gautam, R., Misra, J., & Mishra, A. (2023). Coating Methods for Hydroxyapatite-A Bioceramic Material. In *Bioceramics*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-99-3549-9_13
8. Su, Y., Cockerill, I., Zheng, Y., Tang, L., Qin, Y.-X., & Zhu, D. (2019). Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings. *Bioactive Materials*, 4, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.05.001>
9. Sun, L. (2018). Thermal Spray Coatings on Orthopedic Devices: When and How the FDA Reviews Your Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 27, 1160–1171. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0759-2>
10. Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa, A. R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238–257. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>
11. Khor, K. A., Li, H., & Cheang, P. (2004). Significance of melt-fraction in HVOF sprayed hydroxyapatite particles, splats and coatings. *Biomaterials*, 25(7–8), 1177–1186. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.008>
12. Alontseva, D., Azamatov, B., Safarova, Y., Voinarovych, S., & Nazenova, G. (2023). A Brief Review of Current Trends in the Additive Manufacturing of Orthopedic Implants with Thermal Plasma-Sprayed Coatings. *Coatings*, 13(7), 1175. <https://doi.org/10.3390/coatings13071175>
13. Weiss, S., Alontseva, D., Safarova, Y., Voinarovych, S., Obrosova, A., Yamanoglu, R., Khoshnaw, F., Yavuz, H., Kaluzhnyi, S., Krasavin, A., & Azamatov, B. (2025). Microplasma-Sprayed Titanium and Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Alloy: In vitro Biocompatibility and Corrosion Resistance: Part I. *Johnson Matthey Technology Review*, 69. <https://doi.org/10.1595/205651325X17201903387613>
14. Alontseva, D., Safarova, Y., Voinarovych, S., Obrosova, A., Yamanoglu, R., Khoshnaw, F., Yavuz, H. I., Nessipbekova, A., Syzdykova, A., Azamatov, B., Khozhanov, A., & Weiß, S. (2024). Biocompatibility and Corrosion of Microplasma-Sprayed Titanium and Tantalum Coatings. *Coatings*, 14(2), 206. <https://doi.org/10.3390/coatings14020206>
15. Борисов, Ю. С., Борисова, А. Л., Туник, А. Ю., Карпец, М. В., Войнарович, С. Г., Кислица, А. Н., & Кузьмич-Янчук, Е. К. (2008). Влияние параметров микроплазменного напыления на структуру, фазовый состав и текстуру покрытий из гидроксипатита. *Автоматическая сварка*, 4, 15–20.
16. Cizek, J., & Khor, K. A. (2012). Role of in-flight temperature and velocity of powder particles on plasma sprayed hydroxyapatite coating characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 206(8–9), 2181–2191. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.058>
17. Dyshlovenko, S., Pawlowski, L., Roussel, P., et al. (2006). Relationship between plasma spray parameters and microcracking of hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(20–21), 3845–3855. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.037>
18. Gu, Y. W., Khor, K. A., & Cheang, P. (2003). In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid. *Biomaterials*, 24(9), 1603–1611. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00573-2](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00573-2)
19. Bolelli, G., Sabiruddin, K., Lusvardi, L., Gualtieri, E., Valeri, S., & Bandyopadhyay, P. P. (2010). FIB assisted study of plasma sprayed splat-substrate interfaces. *Surface and Coatings*

- Technology*, 205(2), 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.057>
20. Fukumoto, M., Hayashi, H., & Yokoyama, T. (1995). Relationship between particle's splat pattern and coating adhesive strength of HVOF sprayed Cu-alloy. *Journal of Japan Thermal Spraying Society*, 2(3), 149–156.
 21. Yushenko, V., et al. (2006). Plasmatron for Spraying of Coatings. WO2004010747A1 – Google Patents.
 22. Alontseva, D., Ghassemieh, E., Voinarovych, S., Kyslytsia, O., Polovetskyi, Y., Prokhorenkova, N., & Kadyruldina, A. (2019). Manufacturing and Characterization of Robot Assisted Microplasma Multilayer Coating of Titanium Implants. *Johnson Matthey Technology Review*, 64, 157–167. <https://doi.org/10.1595/205651320x15737283268284>
 23. Dyshlovenko, S., Pateyron, B., Pawlowski, L., Murano D. (2004). Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, 179(1), 110–117. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00890-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00890-9)
 24. Morks M. F., Kobayashi A. (2007). Influence of spray parameters on the microstructure and mechanical properties of gas-tunnel plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Materials Science and Engineering: B*, 139(2-3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008>
 25. Brossard S., Munroe P. R., Tran A. T. T., and Hyland M. M. (2010) Study of the effects of surface chemistry on splat formation for plasma sprayed NiCr onto stainless steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, 204(9-10), 1599–1607, 2-s2.0-71049164591. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.008>
 26. Chandra S. and Fauchais P., (2009). Formation of solid splats during thermal spray deposition, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(2), 148–180, 2-s2.0-67349102724. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9294-5>
 27. Xing Y. Z. and Li C. J., (2009). Bonding characteristics of a plasma-sprayed Yttria-stabilized zirconia splat on a high-temperature substrate, *Proceedings of the 4th Asian Thermal Spray Conference*, 285–288.
 28. Fauchais P., (2004). Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(9), R86–R108. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/9/R02>
 29. Heimann, R.B. (2016) Plasma-Sprayed Hydroxylapatite-Based Coatings: Chemical, Mechanical, Microstructural, and Biomedical Properties. *J Therm Spray Tech* 25, 827–850. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0421-9>
 30. Klein, C. P. A. T., de Blicke-Hogervorst, J. M. A., Wolke, J. G. C., et al. (1990). Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro. *Biomaterials*, 11(7), 509–512. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(90\)90067-z](https://doi.org/10.1016/0142-9612(90)90067-z)
 31. Yang, C. Y., Wang, B. C., Chang, E., & Wu, B. C. (1995). The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite coatings: a quantitative study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6(4), 249–257. <https://doi.org/10.1007/bf00120267>
 32. Vardelle, A., Moreau, C., Themelis, N. J., et al. (2015). A perspective on plasma spray technology. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35(3), 491–509. <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9600-y>
 33. Борисов, Ю. С., Борисова, А. Л. (1986). *Плазменные порошковые покрытия*. Киев: Техніка.
 34. Dyshlovenko, S., Pawlowski, L., & Roussel, P. (2005). Experimental investigation of influence of plasma spraying operational parameters on properties of hydroxyapatite. In *Thermal Spray Connects: Explore its surfacing potential!* ASM International, 726–731.
 35. Yang, Y., Kim, K.-H., & Ong, J. L. (2005). A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process—an alternative to plasma spraying. *Biomaterials*, 26(3), 327–337. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.029>
 36. McPherson, R., Gane, N., & Bastow, T. J. (1995). Structural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6(6), 327–334.
 37. LeGeros, R. Z. (2002). Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 395, 81–98. <https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009>
 38. Voinarovych, S., Maksimov, S., Kaliuzhnyi, S., Kyslytsia, O., Safarova, Y., & Alontseva, D. (2025). Functional Assessment of Microplasma-Sprayed Hydroxyapatite-Zirconium Bilayer Coatings: Mechanical and Biological Perspectives. *Materials*, 18(14), 3405. <https://doi.org/10.3390/ma18143405>

FEATURES OF FORMATION OF BIOCOMPATIBLE COATINGS FROM SILVER-DOPED HYDROXYAPATITE POWDER BY MICROPLASMA SPRAYING

S.M. Kaliuzhnyi¹, S.Yu. Maksymov¹, S.G. Voinarovych¹, O.M. Kyslytsia¹, N.V. Ulyanchich², V.V. Kolomiets², V.M. Tepluk¹, N.V. Prokhorenkova³

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.
E-mail: 14dep_pwi@ukr.net

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine. 3 Omeliana Pritsaka Str., 03142, Kyiv, Ukraine.
E-mail: dir@ipms.kyiv.ua

³School of Traditional and Alternative Energy, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 69 Protozanov St., Ust-Kamenogorsk, 070004, Kazakhstan. E-mail: kense@edu.ektu.kz

The work investigates the formation of bioceramic coatings from hydroxyapatite (HAp) doped with silver (HAp+Ag) using the microplasma spraying (MPS) method on titanium substrates. The influence of MPS technological parameters (current, plasma-forming gas flow rate, spraying distance) and particle size of the powder on the degree of particle melting, surface morphology and phase composition of the coatings was analyzed. It was established that optimization of MPS modes in an argon microplasma jet makes it possible to control the thermal decomposition of HAp and the ratio of crystalline to amorphous phases during the formation of HAp+Ag coatings. It was proven that HAp+Ag coatings produced by MPS exhibit antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, and *Pseudomonas aeruginosa*: they completely inhibit the growth of *E. coli* and significantly reduce the viability of the other tested microorganisms. HAp+Ag coatings on a zirconium interlayer demonstrated an adhesion strength exceeding 15 MPa, which is sufficient for their application on implant surfaces. The obtained results confirm the effectiveness of the applied MPS method and its prospects for creating economical, technologically optimized, and biofunctional coatings on titanium implants. 38 Ref., 2 Tabl., 5 Fig.

Keywords: microplasma spraying, biocompatible coating, silver-doped hydroxyapatite, splat test, phase composition of coatings

Отримано 03.10.2025

Отримано у переглянутому вигляді 18.11.2025

Прийнято 23.12.2025