

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-03>

UDC 539.232

PACS numbers: 81.15.-z; 81.07.-b; 87.85.J-; 81.05.-t

COMPOSITION AND STRUCTURE OF CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS ON Ti_3AlC_2 PRODUCED BY SOL-GEL SYNTHESIS

K.I. Sokol

sokolkarina8@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-9135-7563>

School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

R.V. Vovk

<https://orcid.org/0000-0002-9008-6252>

School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

D.V. Rokhmistrov

<https://orcid.org/0000-0002-3650-5110>

School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Yu.I. Boyko

<https://orcid.org/0000-0001-9243-724X>

Faculty of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

E.S. Gevorkyan

<https://orcid.org/0000-0003-0521-3577>

Ukrainian State University of Railway Transport, 7 Feuerbach Sq., 61050 Kharkiv, Ukraine

D. I. Sherban

School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

S.I. Petrushenko

<https://orcid.org/0000-0002-7727-9527>

School of Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Submitted February 20, 2022; Revised March 29, 2022; Accepted April 3, 2022

Calcium phosphate coatings were obtained on Ti_3AlC_2 substrate by sol-gel method. Temperature, holding time, chemical compositions of reactants are discussed. XRD measurements revealed that initial coatings consists of nanoparticles sized 10-50 nm. Light and scanning electron microscopy (SEM) were applied to study the morphology of the coatings. It have been shown that the coatings had thickness in an interval 40-100 μm and had homogenous structure. It has been established by X-ray phase identification that the coating after heating at 1000°C during 1 hour contained β -tricalcium phosphate (β -TCP).

Незважаючи на високі механічні характеристики (твердість, компресійна міцність), кальцій-фосфатні кераміки переважно використовуються в ортопедії та стоматології переважно як наповнювачі дефектів кісток, утворених внаслідок травм, зламів або захворювань. Висока крихкість та низька тріщиностійкість кальцій-фосфатних біоматеріалів, нажаль, не дозволяють використовувати їх для заміщення кісток які мають високі механічні навантаження (наприклад заміна вдавнених зубів, операції на тазостегновому суглобі). Для вирішення таких завдань використовують металеві імпланти. Серед них найбільшого застосування набули сплави на основі Ti через його високі механічні характеристики, біосумісність, високу корозійну стійкість. Останнім часом в літературі з'явилися дані про застосування MAX фаз для медичних матеріалів. Проведено дослідження можливості ущільнення кераміки гідроксилпатиту завдяки створенню композиту на основі Ti_3SiC_2 .

В даній роботі вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на Ti_3AlC_2 підкладці методом золь-гелю. Досліджено вплив хімічного складу реактивів, часу нанесення покриття, температури синтезу на склад та структуру покриттів.

Рентгеноструктурними дослідженнями показано, що покриття складаються з частинок розмірами 0.1-1 мкм. Основними кальцій-фосфатними фазами, з яких складаються покриття є $CaHPO_4$ та $\beta-Ca_3(PO_4)_2$. Встановлено що товщина та фазовий склад покриттів залежать від часу нанесення покриття у кальцій-фосфатному розчині. Встановлено оптимальні умови формування покриттів.

Keywords: calcium phosphates; coating, MAX phases, Ti_3AlC_2 , phase composition.

In cites: Sokol K.I., Vovk R.V., Rokhmistrov D.V., Boyko Yu.I., Gevorkyan E.S., Sherban D.I., Petrushenko S.I. Composition and structure of calcium-phosphate coatings on Ti_3AlC_2 produced by sol-gel synthesis. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 36, 2022; 25-30. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-03>

INTRODUCTION

Calcium phosphate (CP) materials are widely used in medical practice as biomaterials [1-4]. They have excellent bioactivity and biocompatibility [5-6]. The bulk CP materials are produced in form of pellets, granules, cylinders, samples of rectangular and spherical shapes by sintering of ceramics at temperatures 1000-1300°C [7-9]. These materials have high hardness, compressive strength. In the same time, sintered CP exhibit high brittleness and low fracture toughness (resistance to crack propagation) [10]. The last circumstance limits the areas of sintered CP application in medicine by the sides in hard tissues and tooth which have low mechanical loads [11]. The use of implants subjected by high mechanical loads requires applications of metal and alloys. In this connection Ti alloys such as Ti-6Al-4V are the most common metal implants for orthopedic and dental applications [12]. These materials have high mechanical characteristics and are biocompatible with hard tissues and body liquids. They are often covered by CP coatings for good fixation with bones [13]. Recently MAX phases were applied for biomaterials production [14-16]. MAX phases have excellent mechanical properties, wear and high temperature resistance [17]. From the majority of MAX phase structures the study were performed for hydroxyapatite (HA) reinforcement by Ti_3SiC_2 [18-19]. However the studies of CP coatings on the MAX phase used as a substrate haven't been published yet in the literature.

The aim of this work was to study the structure and composition of calcium phosphate coatings on Ti_3AlC_2 produced by sol-gel synthesis.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Ti_3AlC_2 samples were produced from TiC and Al powders at 1350°C and the pressure 10MPa applied for 10 min [20]. Calcium phosphate coatings were covered on Ti_3AlC_2 substrates by sol-gel synthesis [21]. The mother solution were prepared by mixing $Ca(NO_3)_2$ and $(NH_4)_2HPO_4$ in quantities necessary to obtain Ca/P ratio equals 1.67, which corresponds the stoichiometric composition of HA [22]. pH of the solution was maintained at value of 10 by addition NH_4OH . The process of CP covering was performed in the bath with CP solution at 19°C. Ti_3AlC_2 samples had rectangular shape with sizes 6mm in with and 4 mm height. The samples were placed in the bath for 3 h, 24 h and 72 h. After the covering the samples were extracted from the CP solutions and were

dried at 60°C during 3 days. The microstructure of the CP coatings was studied by light microscopy MBS-9. The phase composition of the CP coating was investigated by XRD analysis. For this purposes the samples were annealed at 1000°C for 1 h at air atmosphere. The XRD spectra from the samples were recorded by means DRON-2.0 diffractometer in Cu K α radiation with U=30kV, I=10mA in 2θ range: 25 – 55°. The X-ray phase identification of the samples was made by comparison of XRD spectra of samples with the XRD standard data from PDF-2 database ICDD [23]. The microstructure of the samples after heating studied by SEM VEGA 3TESCAM. The elemental analysis of the samples was checked by EDX analysis in the same device.

Table 1

Element Analysis of coatings obtained after 3 h deposition in calcium phosphate solution calculated from EDX data

Element	Atomic number	Mass concentration, wt. %	Atomic concentration, at. %	Error, %
Carbon	6	2,20	4,33	0,50
Oxygen	8	42,35	62,52	5,26
Aluminum	13	7,45	6,52	0,40
Phosphorus	15	6,13	4,67	0,27
Calcium	20	13,58	8,00	0,42
Titanium	22	28,30	13,96	0,80

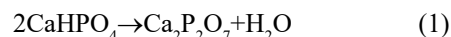
Table 2

Element Analysis of coatings obtained after 24 h deposition in calcium phosphate solution calculated from EDX data

Element	Atomic number	Mass concentration, wt. %	Atomic concentration, at. %	Error, %
Oxygen	8	44,15	63,45	5,57
Aluminum	13	8,18	6,97	0,45
Phosphorus	15	8,89	6,60	0,40
Calcium	20	17,11	9,81	0,54
Titanium	22	11,53	5,54	0,35

RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure of the coatings after different time of soaking in CP solution has been shown on Fig.1. The coating which was formed during 3 h in the solution (Fig.1a) consists of individual particles sizes up to 100 μm . The increase of induction time of Ti_3AlC_2 substrate in the CP solution up to 24 h led to the formation of homogeneous coating (Fig.1b) with thickness about 50-100 μm . Further increase of the covering time on the Ti_3AlC_2 substrate has an opposite effect (Fig.1c). After the holding of Ti_3AlC_2 substrate in the CP solution 3 days the coating becomes thick and begins exfoliate from the substrate. In order to study the phase composition of the coatings the samples were annealed at 1000°C during 1 h in air atmosphere. The XRD patterns of the samples recorded after annealing have been shown on Fig. 2. The coating covered formed after 4 h in the CP solution (Fig. 2) contain four phase: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF № 41-0489), Ti_3AlC_2 (PDF № 52-0875) and TiO_2 (PDF № 21-1272). The occurrence of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ related to the formation of CaHPO_4 in the initial coating which than transform to $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at high temperature in accordance to the reaction:



Appearance of TiO_2 in the samples takes place due to Ti oxidation at annealing. Increase of time of the coating formation in the CP solution has results in rise of Ca/P ratio of the coating. The XRD pattern of the sample after 24 h holding in the CP solution (Fig. 2) have shown five phase: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF № 41-0489), $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF № 9-0169), Ti_3AlC_2 (PDF № 52-0875) and TiO_2 (PDF № 21-1272). This tendency indicates that Ca/P ratio of the coating rises from 1 (CaHPO_4) to 1.5 ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) with increase of time of holding the samples in the CP solution from 4 h to 24 h. These data are in good agreement with the results of elemental analysis obtained by EDX (table 1, 2). The Ca/P ratios of the coating after holding the sample in the CP solution during 3 h (Table 1) gives value about 1.48 which corresponds to CaHPO_4 which has this ratio equals 1.0. The Ca/P ratios of the coating after

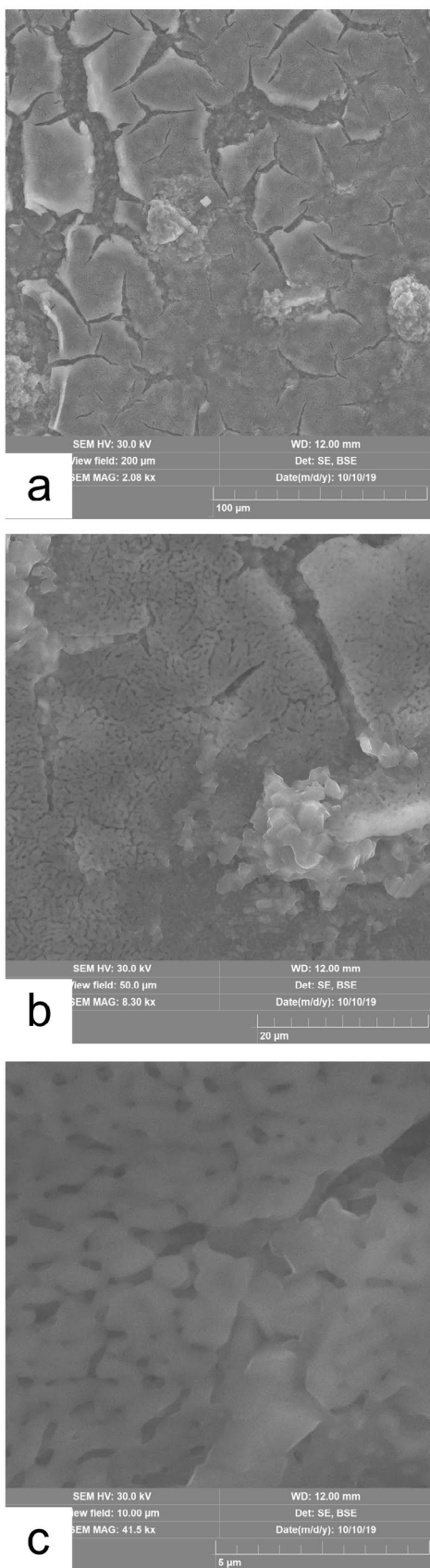


Fig. 1. Light microscopy of the coating on Ti_3AlC_2 substrate after 3h (a), 24 h (b) and 72 h (c) deposition in calcium phosphate solution.

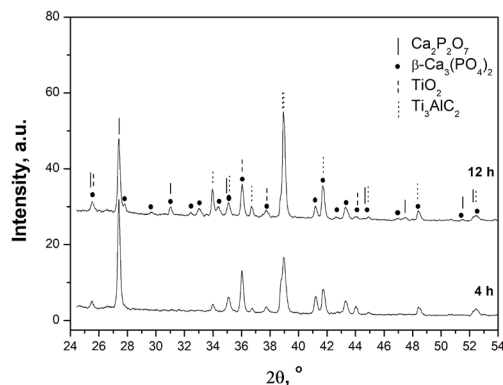


Fig. 2. XRD patterns of the coatings on Ti_3AlC_2 substrates after 3h and 24 h deposition in calcium phosphate solution.

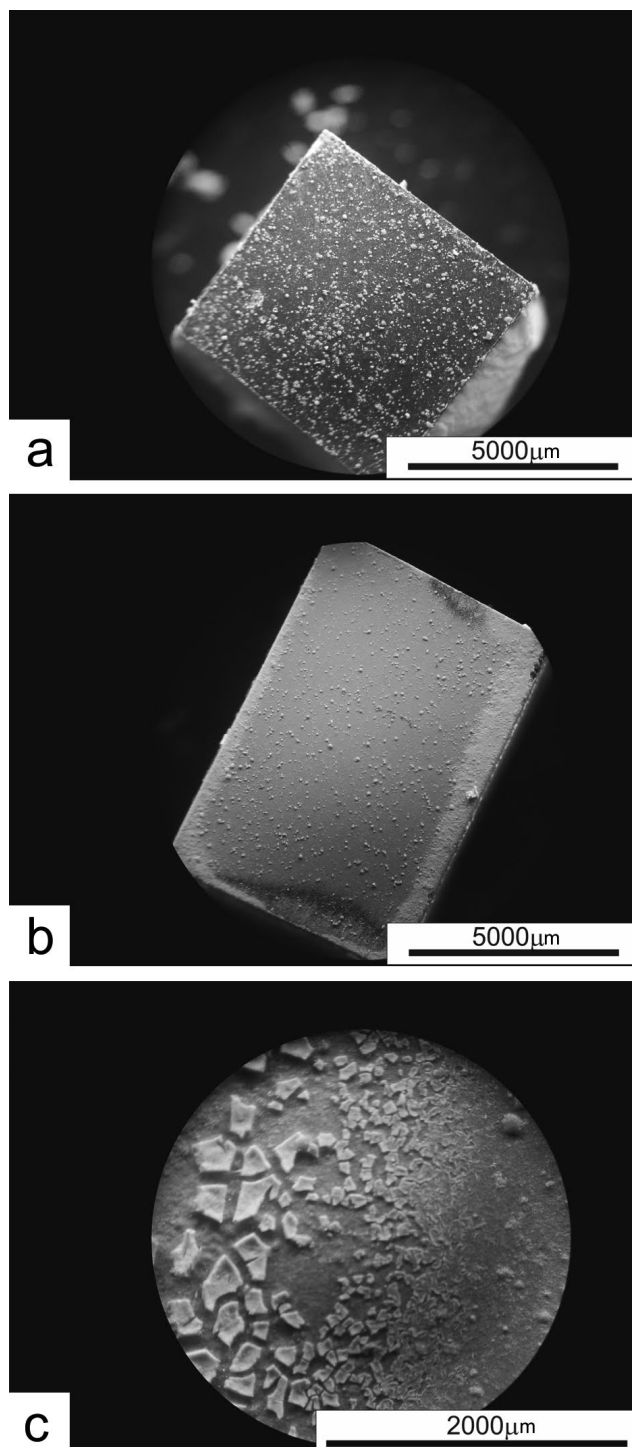


Fig. 3. SEM of the coating on Ti_3AlC_2 substrates after 24 h deposition in calcium phosphate solution. Magnification corresponds the bar scale 100 μm (a), 20 μm (b) and 5 μm (c).

holding the sample in the CP solution during 24 h (Table 1) gives value about 1.71 which corresponds to the presence of $CaHPO_4$ β - $Ca_3(PO_4)_2$ which has this ratio equals 1.5. The microstructure of the coating after holding in the CP solution 24 h and further annealing at 1000°C have shown on Fig. 3. It can be seen that coating contains cracks and have porous structure (micro- and nanopores). The sizes of particles after annealing of the coating varies from 0.1

to 1 μm . Considering the bioactivity and biocompatibility of the obtained coating the presence of both CP phases (β -TCP and $CaHPO_4$) are satisfactory results because these compounds have bioactive properties, widely used for production of CP cements and bioceramics. The further study are necessary for change the phase composition of the coatings to biphasic system: HA/ β -TCP.

CONCLUSIONS

For the first time calcium phosphate coatings were produced on Ti_3AlC_2 substrates by sol-gel method.

It has been shown that the phase composition of the coating depends on the time of holding of the samples in the calcium phosphate solution. The phase composition of the coating changes from $CaHPO_4$ after 3 h of holding in the solution to β - $Ca_3(PO_4)_2$ after 24 h.

The time of holding of the samples in the calcium phosphate solution effects on the thickness of the coating. It has been established that the optimal condition is 24 h of coating formation in the calcium phosphate solution.

The coatings have porous structure which should promote the formation of tight contacts between metal implants and bones.

CONFLICT OF INTEREST

The authors tell about the current conflict of interest

REFERENCES

1. M. R. Mucalo. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, Woodhead Publishing (2015), 404 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16440-9>
2. S. Zhang. Hydroxyapatite coatings for biomedical applications, CRC Press (2013), 463 p.
3. V. S. Gshaliev, A. C. Demirchan. Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications, Nova science publishers (2012), 493 p.
4. Y. Oshida. Hydroxyapatite: Synthesis and Applications, Momentum Press (2014), 220 p.
5. L. L. Hench. An introduction to bioceramics - 2nd edition, Imperial College Press (2013), 597 p. <https://doi.org/10.1142/p884>
6. J. Park, R. S. Lakes. Biomaterials. An Introduction, Springer (2010), 564 p.
7. B. Ben-Nissan. Advances in Calcium Phosphate Biomaterials, Springer (2014), 559 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0>
8. K. de Groot. Bioceramics of calcium phosphate, CRC Press (1983), 153 p.
9. P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J. M. Streydio, F. Delannay, E. Munting. J. Mater. Sci.: Mater. in Med., 6, 8 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00121239>
10. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus. J. Mater. Sci., 1976, 11, 2027. <https://doi.org/10.1007/BF02403350>

11. R. Tolouei, R. Singh, I. Sopyan, T.C. Yong, M. Amiriyan, T.W. Dung. *Mat. Sci. For.*, 694, 391 (2011). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.694.391>
12. A. Goharian, M.R. Abdullah. *Bioinert Metals (Stainless Steel, Titanium, Cobalt Chromium), Trauma Plating Systems*(2017), 115 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804634-0.00007-0>
13. J. Enderle, J. Bronzino. *Introduction to Biomedical Engineering*, 3rd Edition, Academic Press, (2011), 1270 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-19716-7>
14. N.F. Gao, Y. Miyamoto, H. Oonishi, D. Zhang. *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, 783 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1015753826417>
15. T. L. Ngai, L. Lua, J. Chen, Junhong Zhang, Yuanyuan Li. *Ceram. Int.*, 40, 5343 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.113>
16. K. Chen, N. Qiu, Q. Deng, M.-H. Kang, H. Yang, J.-U. Baek, Y.-H. Koh, S. Du, Q. Huang, H.-E. Kim. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 3, 10, 2293, (2017). <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00432>
17. M.W. Barsoum. *Frog. Solid St. Chem.*, 28, 201 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
18. S.L. Shi, W. Pan, M.H. Fang, Z.Y. Fang. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 743 (2006). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00764.x>
19. S. L. Shi, W. Pan. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3331 (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01882.x>
20. Y.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk, E.S. Gevorkyan, V.A. Kolesnichenko, V.F. Korshak, T.A. Prikhna. *Functional Materials*, 25, 708 (2018). <https://doi.org/10.15407/fm25.04.708>
21. A. Dehghanhadikolaie, B. Fotovvati. *Coating. Materials*, 12, 1795 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12111795>
22. Z.Z. Zyman, D.V. Rokhmistrov, V.I. Glushko. *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 21, 123 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3856-4>
23. ICDD (2004). PDF-2 2004. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

СКЛАД ТА СТРУКТУРА КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ ПОКРИТТІВ НА Ti_3AlC_2 ,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЮ

**К.І. Сокол¹, Р.В. Вовк¹, Д.В. Рохмістров¹, Ю.І. Бойко¹,
Е.С. Геворкян², Д.І. Щербань¹, С.І. Петрушенко¹**

¹ *Фізичний факультет, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, 61022, Україна*

² *Український державний університет залізничного транспорту,
майдан Фейєрбаха 7, 61050, Харків*

Надійшла до редакції 20 лютого 2022 р. Переглянуто 29 березня 2022 р. Прийнято до друку 03 квітня 2022 р.

Кальцій-фосфатні матеріали протягом багатьох років широко використовуються в медичній практиці. Їхніми основними перевагами є висока біоактивність та інтеграція з твердими тканинами людини та тварин. Кальцій-фосфатні біоматеріали виготовляють у вигляді щільної кераміки різної форми та розмірів, цементів, порошків та голкоподібних кристалів («вуса»).

Незважаючи на високі механічні характеристики (твердість, компресійна міцність), кальцій-фосфатні кераміки переважно використовуються в ортопедії та стоматології переважно як наповнювачі дефектів кісток, утворених внаслідок травм, зламів або захворювань. Висока крихкість та низька тріщиностійкість кальцій-фосфатних біоматеріалів, нажаль, не дозволяють використовувати їх для заміщення кісток які мають високі механічні навантаження (наприклад заміна вдавлених зубів, операції на тазостегновому суглобі). Для вирішення таких завдань використовують металеві імпланти. Серед них найбільшого застосування набули сплави на основі Ti через його високі механічні характеристики, біосумісність, високу корозійну стійкість. Останнім часом в літературі з'явилися дані про застосування MAX фаз для медичних матеріалів. Проведено дослідження можливості ущільнення кераміки гідроксилапатиту завдяки створенню композиту на основі Ti_3SiC_2 .

В даній роботі вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на Ti_3AlC_2 підкладці методом золь-гелю. Досліджено вплив хімічного складу реактивів, часу нанесення покриття, температури синтезу на склад та структуру покриттів. Рентгеноструктурними дослідженнями показано, що покриття складаються з частинок розмірами 0.1-1 мкм. Основними кальцій-фосфатними фазами, з яких складаються покриття є $CaHPO_4$ та $\beta-Ca_3(PO_4)_2$. Встановлено що товщина та фазовий склад покриттів залежать від часу нанесення покриття у кальцій-фосфатному розчині. Встановлено оптимальні умови формування покриттів.

Ключові слова: кальцій фосфати, покриття, Ti_3AlC_2 , фазовий склад.