

Г.М. ШАДРИНА, аспірант НТУ «ХП»

СУЧАСНІ РІШЕННЯ ПРИ СТВОРЕННІ БІОАКТИВНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТИТАНУ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

У статті наведено основні проблеми при створенні та довготривалому використанні біоактивних компонентів імплантатів кульшового суглобу та нижньої щелепи. Розглянуто шляхи покращення біосумісності та механічних характеристик існуючих матеріалів даного призначення. Встановлено, що сучасним вирішенням проблеми нестабільності імплантату є створення кальційсилікофосфатного склокристалічного покриття з об'ємно закристалізованою структурою. Запропоновано технологічну схему одержання біоактивних склокристалічних покриттів по титановим сплавам. Досліджено основні показники експлуатаційних, механічних та хімічних властивостей одержаних покриттів. Обґрунтовано можливість використання одержаних матеріалів на навантажувальних ділянках кістки.

Ключові слова: кальційфосфатні покриття, біосумісність, титанові сплави, шлікерна технологія.

Вступ. На сучасному етапі розвитку ендопротезування стегнового компоненту кульшового суглобу, а також нижньої щелепи на перший план виходить проблема асептичного розхитування імплантату після первинного тотального ендопротезування [1, 2]. Бажання знизити частоту даного виду ускладнення, що обумовлене імунною реакцією на матеріали ендопротеза і продукти їх деструкції та біомеханічною невідповідністю, стимулювало розробку імплантатів з поліпшеними властивостями [1]. До таких матеріалів можна віднести титанові імплантати з облицюванням кальційфосфатними (КФ) матеріалами. Зростаюча за останні роки цікавість до КФ матеріалів і, зокрема, до гідроксиапатиту (ГАП), що є основним неорганічним мінеральним компонентом кісткової тканини, обумовлена їх унікальними властивостями та широким спектром можливих і вже реалізованих застосувань у медицині [2]. У даному випадку перспективність створення ендопротезів на основі композиції з титанового каркасу та КФ покриття визначається одночасним забезпеченням високої біологічної та механічної сумісності імплантату [1].

© Г.М. Шадріна. 2014

Традиційним способом нанесення даного типу покриття є плазмове напилення. Однак, вплив високих температур на ГАП призводить до його фазового розкладання та аморфізації. Це в свою чергу збільшує розчинність покриття. Крім того збільшення товщини покриття до значень, необхідних для остеоінтеграції ($\sim 120\div 200$ мкм), призводить до його відшаровування [3], а низька тріщиностійкість ГАП покриттів [2] обмежує області їх застосування. Вирішення даної проблеми, а також досягнення оптимального результату при ендопротезуванні, може бути досягнуто за рахунок нанесення склокристалічних КФ покриттів за шлікерною технологією. Можливість утворення в разі склокристалічних матеріалів дрібнодисперсної структури з розміром кристалів ~ 1 мкм, а також наявність тонких прошарків склофази, є запорукою високої міцності кінцевого продукту [4]. Це є передумовою їх використання на навантажуваних ділянках кістки, таких як стегно та нижня щелепа.

Однак, при отриманні склокристалічних КФ покриттів за шлікерним методом виникає проблема низької адгезійної міцності [3]. Причиною цьому слугує відмінність в температурному коефіцієнті лінійного розширення (ТКЛР) покриття та титану, крупний розмір кристалічної фази покриття, а також наявність крихкого альфованого шару значної товщини на поверхні титану та його сплавів [5].

Вирішення даних проблем дозволить одержати бездефектне біоактивне покриття по титану для створення ендопротезів направленої функціонального призначення, що і визначає актуальність даної роботи.

Постановка мети та методика дослідження. Метою даної роботи була розробка складів біоактивних склокристалічних покриттів та технології їх нанесення на титан. Наявність кристалічної фази в стеклах та покриттях було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили на установці «ДРОН-3М». Петрографічний аналіз здійснювали на оптичному мікроскопі Мі-2е зі збільшенням до 1000 разів. Відносне подовження матеріалу при нагріванні визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі та розраховували ТКЛР для кожного температурного інтервалу. Товщину покриття визначали з використанням гладкого мікрометра МК25-1 (ГОСТ 6507-90). Мікрорельєф поверхні покриттів вивчали за допомогою профілографа типу Surtronic 3+ profilometer.

Середнє арифметичне відхилення профілю (R_a) визначали згідно ГОСТ 2789-73. Оцінку поверхневої енергії покриттів здійснювали непрямым методом, запропонованим Оуенсом–Вендтом–Рабелем–Каелбле. Міцність зчеплення покриття з металом визначали за межею міцності на зсув, яку вимірювали на розривній машині типу TIRA test 2300 згідно з ГОСТ Р 52641-2006. Твердість за Віккерсом HV (ГОСТ 9450-76) та тріщиностійкість K_{1C} визначали шляхом вдавлення піраміди Віккерса при навантаженні на піраміду 49 Н за 5 вимірами на ТМВ-1000. Розчинність покриттів визначали за втратами маси після витримки у дистильованій воді протягом 30 діб. Оцінку біологічної дії покриттів у фізіологічних рідинах було проведено за методами екстремального (витримка протягом 5 діб при температурі 37 °С у буферному розчині лимонної кислоти) та моделюючого розчину (витримка протягом 5 діб при температурі 37 °С у буферному розчині TRIS-HCl) за ISO 10993-14-2011, а також в модельній рідині організму (SBF) за ISO/FDIS 23317:2014.

Експериментальна частина. Створення імплантатів для ніжки ендопротезу кульшового суглобу здійснювали на основі композиції з титанового сплаву BT5 та склокристалічних покриттів з маркуванням Т, синтезованих в системі: $R_2O - RO - RO_2 - CaF_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, K_2O$; $RO - CaO, ZnO, MgO, SrO$; $RO_2 - TiO_2, ZrO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, V_2O_3$. Створення імплантатів для щелепно-лицевої хірургії здійснювали на основі композиції з титанового сплаву OT4-1 та склокристалічних покриттів з маркуванням АП, синтезованих в системі: $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, K_2O$; $RO - CaO, ZnO$; $RO_2 - TiO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, V_2O_3$. Введення V_2O_3 у кількості 5÷8 мас. % до складу всіх модельних стекол серії АП позитивно позначається на зниженні температури варки скла та випалу покриттів, що дає можливість отримати бездефектні склокристалічні покриття по даному сплаву. Для отримання склокристалічних покриттів з високим рівнем біосумісності необхідним є протікання в них процесу тонкодисперсної кристалізації з наявністю фосфатів кальцію (ФК), як головної передумови прояву біоактивності всього матеріалу. Варку модельного скла проводили в однакових умовах при температурах 1300÷1480 °С протягом 6 годин в корундових тиглях з подальшим охолодженням на металевому листі. Як дослідні були обрані стекла Т3 та АП-10 з наявністю тонкодисперсної кристалізації ФК та не-

обхідними значеннями ТКЛР та розчинності. Біоактивні покриття отримували за технологічною схемою, яка наведена на рис. 1.

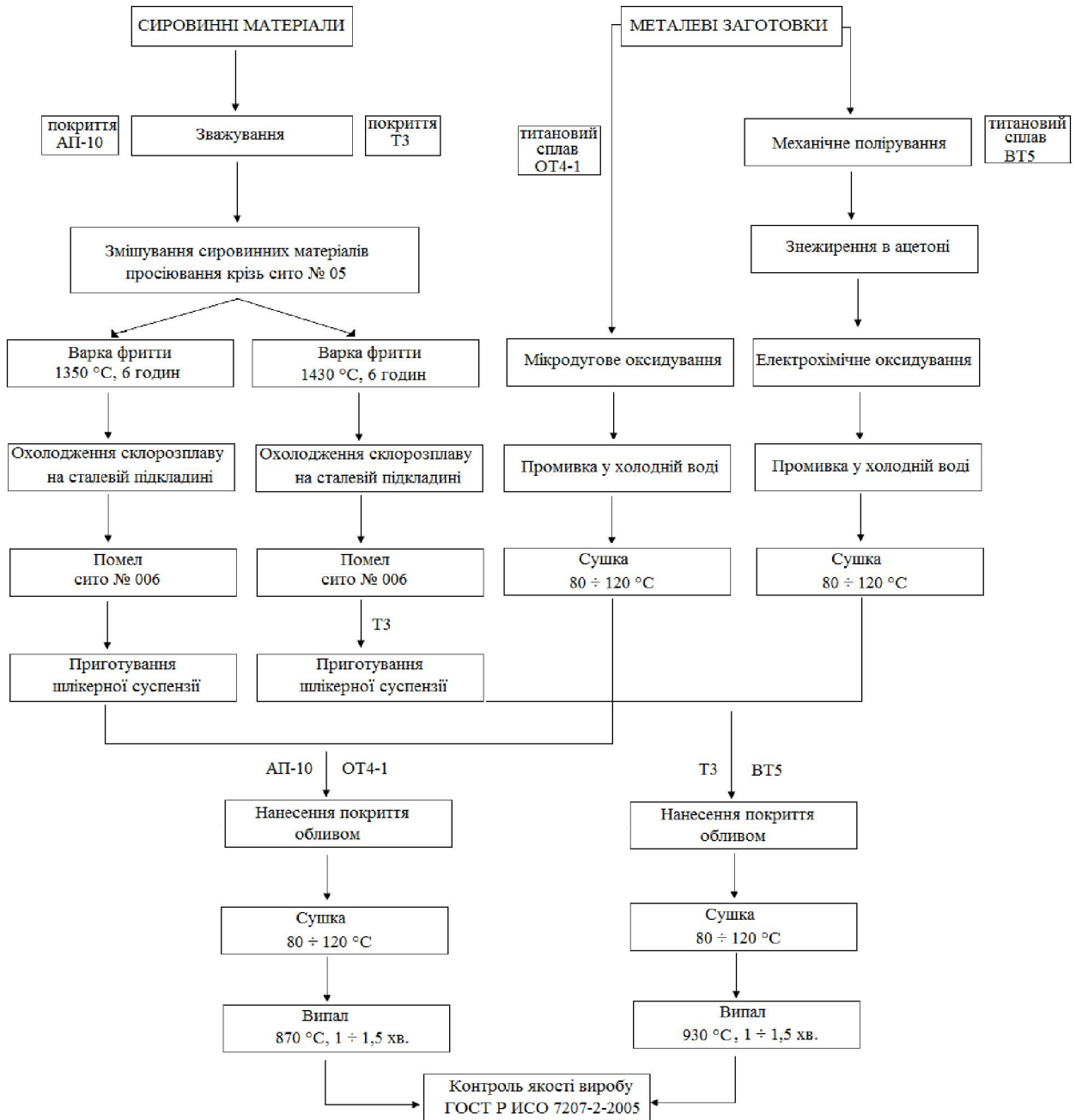


Рис. 1. Технологічна схема та параметри отримання біоактивних склокристалічних покриттів по титановим сплавам

Підвищення міцності зчеплення склокристалічного КФ покриття з металом може бути досягнутою при використанні комбінованого методу формування покриття із застосуванням мікродугового або електрохімічного оксидування титану з подальшим нанесенням покриття за шлікер-

ною технологією. Першим етапом була підготовка поверхні зразків, виготовлених з титанових сплавів типу OT4-1 та BT5 з хімічним складом за ГОСТ 19807-91 для застосування як медичний виріб згідно з ISO 5832/III. В якості методів підготовки поверхні зразків зі сплаву OT4-1 були обрані піскоструменева обробка (ПО) або механічне полірування з наступним знежиренням в ацетоні. ПО проводили з дотриманням вимог до титан-керамічних облицювань [6]: шліфпорошок електрокорунду нормального марки 14А зернистістю F120 згідно з ГОСТ 3647-80 та ИСО 8486-86 та хімічним складом за ГОСТ 28818-90; максимальний тиск з сопла 2 бар; напрямок потоку шліфпорошку під прямим кутом до поверхні.

Після механічної обробки було здійснено електрохімічне оксидування (ЕХО) даного сплаву для створення проміжного шару між металом та покриттям для забезпечення умов для підвищення адгезійної міцності. ЕХО здійснювали при постійному струмі в наступних умовах: ванна з поліпропілену, об'ємом 700 л; склад розчину $180 \div 200$ г/л H_2SO_4 ГОСТ 2184-77, температура розчину $13 \div 25^\circ C$; анодна щільність струму $2,5$ А/дм², напруга 25 В; час процесу 0,5 хв. Після закінчення оксидування зразки промивали у проточній холодній воді. При даному режимі процесу на поверхні титанового сплаву формується оксидний шар TiO_2 нестехіометричного складу [7] товщиною $< 0,2$ мкм [3].

Підготовка поверхні титанового сплаву BT5 включала мікродугове оксидування, яке здійснювали при наступному підібраному режимі: ванна з нержавіючої сталі, об'ємом 3,5 л; склад розчину $170 \div 180$ г/л H_3PO_4 ГОСТ 10678-76, температура розчину $20^\circ C$; частота 50 Гц; початкова щільність струму $100 \div 125$ А/дм²; кінцева напруга 140 В; час процесу 2 хв. Після закінчення оксидування зразки промивали у проточній холодній воді. В наступних умовах формувався підшар TiO_2 стехіометричного складу товщиною $10 \div 20$ мкм. Біосумісні покриття за шлікерною технологією отримували шляхом нанесення шлікерної суспензії на зразки титанових сплавів. Для забезпечення шару покриття $100 \div 200$ мкм [3] просіювання порошку скла здійснювали на ситі з $10 \cdot 10^3$ отв./см². Шлікерні суспензії отримували змішуванням порошку скла (С) з розміром зерен < 60 мкм і водного розчину на основі ксантанової камеді (0,2 мас. % РКсК) при співвідношенні С: РКсК = 1,5. Одержані суспензії наносили обливом

на поверхню металу. Зразки з нанесеними покриттями висушували при температурах $80 \div 120^\circ\text{C}$ та випалювали при $- 820^\circ\text{C}$ для АП-10 та 930°C для ТЗ впродовж $1 \div 1,5$ хв. Випал покриттів здійснювали при температурі $\leq 930^\circ\text{C}$ для запобігання поліморфних перетворень та активного окислення титанових сплавів ОТ4-1 і ВТ5 з утворенням крихкого альфованого шару значної товщини, а також деформації самого виробу [5]. Маркування покриттів відповідає маркуванню скла, на основі якого вони були отримані. Встановлено робочі параметри для отримання покриттів на титанових сплавах: тони́на помелу в межах $3,0 \div 3,5$ ° БС (синє сито), щільність – $1,65 \div 1,7$ г/см³, криюча здатність – $7,75 \div 8,0$ г/дм². В результаті проведення зазначених технологічних операцій було отримано склокристалічні покриття з наявністю ФК розміром $1 \div 3$ мкм у кількості $33 \div 40$ об.% та з високими механічними властивостями (таблиця 1), що дозволяє використовувати їх в якості біоактивної складової для ендопротезів кульшового суглобу та нижньої щелепи.

Таблиця 1. Властивості біоактивних склокристалічних покриттів

Параметр	Склокристалічні покриття		Стандарти, що регламентують властивості виробів
	ТЗ	АП-10	
Хімічні властивості та властивості поверхні			
Розмір кристалів, мкм	1 ÷ 3	1 ÷ 3	≤ 5 ISO 6474-1:2010
Втрати маси у дистильованій воді, %	0,420	0,85	ГОСТ Р 52770-2007
Втрати маси в буферному розчині лимонної кислоти, %	низькі 0,689	низькі 1,13	<100 % ГОСТ ISO 10993-14-2011
Втрати маси в буферному розчині TRIS-HCl, %	низькі 1,27	низькі 5,0	<100 % ГОСТ ISO 10993-14-2011
Утворення апатитоподібного шару в SBF	+	+	ISO/FDIS 23317:2014
Параметр шорсткості поверхні, R _a , мкм	3,4	10	1 ÷ 10
Вільна енергія поверхні, мДж/м ²	60	51	50 ÷ 120
Механічні, технологічні та термічні властивості			
Твердість за Віккерсом, HV, МПа	5660	5440	≥ 5000 ÷ 6800
Тріщиностійкість, K _{1C} , МПа·м ^{1/2}	2,73	2,01	2 ÷ 12
Адгезійна міцність, σ _{адг} , МПа	16	17	≥ 15 ISO 13779-2
Товщина покриття, h, мкм	150	150	100 ÷ 200
Температура випалу, °C	930	870	≤ 930
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, α, 10 ⁻⁷ град ⁻¹	106,5	130	90 ÷ 130 ГОСТ Р 51736-2001

Висновки. В роботі отримано біоактивні склокристалічні покриття по титану за комбінованою технологією з застосуванням мікродугового та електрохімічного оксидування металу та наступного нанесення покриття за шлікерною технологією. Формування об'ємно закристалізованої структури покриттів з наявністю фосфатів кальцію розміром 1÷3 мкм є запорукою високої міцності даних матеріалів.

Встановлено, що розроблені покриття характеризуються механічними властивостями і адгезійною міцністю в межах допустимих значень для створення імплантатів, які експлуатуються на динамічно навантажуваних ділянках кістки.

Список літератури: 1. Сеидов И. И. Клинико-рентгенологическое обоснование применения бедренных компонентов проксимальной фиксации при эндопротезировании тазобедренного сустава / И.И. Сеидов, Н.В. Загородний, К. Хаджихараламбус, Н.М. Веяль // Гений ортопедии. – Курган: ФГБУ «РНЦ ВТО» им. Г.А. Илизарова. 2012. – № 1. – с. 19–24. 2. Сохань С.В. Пути совершенствования современного эндопротеза тазобедренного сустава / С.В Сохань, Н.В. Ульянович, Л.Д. Кулак, Ю.С. Борисов, С.Г. Войнарович // Вісник СевНТУ: зб. наук. пр. Серія: Механіка, енергетика, екологія. – Севастополь: «СевНТУ». 2012. – Вип. 133. – с. 316–322. 3. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики / А.В. Карлов, В.П. Шахов. – Томск: СТТ. 2001. – 480 с. 4. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П.Д. Саркисов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1997. – 218 с. 5. Литвинова Е.И. Металл для эмалирования. – М.: Металлургия. 1964. – 180 с. 6. Модестов А. Титан – материал для современной стоматологии / А. Модестов // Зубной техник. – М.: «Медицинская пресса». 2003. – №3(38). – с. 43–46. 7. Родионов И.В. Анодно-оксидные биосовместимые покрытия титановых дентальных имплантатов / И.В. Родионов // Технологии живых систем. – М.: МГУ им. Ломоносова. 2006. – Т.3 – №4. – с. 28 – 32.

Bibliography (transliterated): 1. Seidov I.I. Kliniko-rentgenologicheskoe obosnovanie primeneniya bedrennykh komponentov proksimal'noi fiksatsii pri endoprotezirovanii tazobedrennogo sustava / I.I. Seidov, N.V. Zagorodnii, K. Khadzhikharalambus, N.M. Veyal. Genii ortopedii. – Kurgan. FHBU «RRC WTO» im. G.A. Ylyzarova. 2012. – No. 1. – P. 19–24. 2. Sokhan S.V. Puti sovershenstvovaniya sovremennogo endoproteza tazobedrennogo sustava / S.V Sokhan, N.V. Ulyanchich, L.D. Kulak, Y.S. Borisov, S.G. Voinarovich. Visnik SevNTU: zb. nauk. pr. Seriya: Mekhanika, energetika, ekologiya. – Sevastopol. «SevHTU». 2012. – Vip. 133. – P. 316–322. 3. Karlov A.V., Shakhov V.P. Sistemy vneshnei fiksatsii i regulyatornye mekhanizmy optimal'noi biomekhaniki / A.V. Karlov, V.P. Shakhov. – Tomsk. STT. 2001. – 480 p. 4. Sarkisov P.D. Napravlennaya kristalliza-tsiya stekla – osnova polucheniya mnogofunktsional'nykh steklokristallicheskich materia-lov / P.D. Sarkisov. – M. RKhTU im. D.I. Mendeleeva. 1997. – 218 p. 5. Litvinova E.I. Metall dlya emalirovaniya / E.I. Litvinova. – Moscow: Metallurgiya. 1964. – 180 p. 6. Modestov A. Titan – material dlya sovremennoi stomatologii / A. Modestov. Zubnoi tehnik. – Moscow: «Medytsynskaya Pressa». 2003. – No. 3(38). – P. 43–46. 7. Rodionov I.V. Anodno-oksidnye biosovmestimye pokrytiya titanovykh dental'nykh implantatov / I.V. Rodionov. Tekhnologii zhivykh sistem. – Moscow: MGU im. Lomonosova. 2006. – T.3 – No. 4. – P. 28–32.

Надійшла (received) до редколегії 4.11.14