

УДК 615.465

НАНЕСЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ГИДРОКСИАПАТИТО - ОКСИДОТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА СПЛАВ Ti6Al4V, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ**А.С. Чубукин***Харьковский национальный медицинский университет, 61022, Харьков, пр.Ленина, 4,*

E-mail: chubalex@mail.ru

Поступила в редакцию 4 ноября 2013 года

Принята 2 декабря 2013 года

Покрyтия из гидроксипатита кальция (ГА) широко используются для модифицирования поверхности металлических имплантатов благодаря их химическому сходству с костной тканью и хорошей биосовместимостью с мягкими тканями. Кроме того, покрyтия из ГА ограничивают токсическое воздействие металлов. Однако, нанесение ГА покрyтий на титановый сплав напрямую, без какого либо промежуточного слоя, очень часто приводит к образованию в них микротрещин как непосредственно после их нанесения, так и в процессе последующей эксплуатации под воздействием механических нагрузок при работе имплантов. Это приводит к ухудшению биосовместимости используемых имплантов вследствие проникновения через микротрещины покрyтия ионов основного сплава, и, как следствие, снижению биоактивности ГА покрyтия. В данной работе предложен способ получения новых гибридных гидроксипатитотитановых покрyтий, где в качестве слоя, обеспечивающего стойкость к трещинообразованию, может выступать слой оксида титана с включениями частиц гидроксипатита. Для изучения морфологии покрyтий, их фазового состава применялись растровая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гидроксипатит, оксид титана, золь-гель, Ti6Al4V, костная ткань.**НАНЕСЕННЯ ГІБРИДНИХ ГІДРОКСИАПАТИТО – ОКСИДОТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА СПЛАВ Ti6Al4V, ЯКИЙ ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ МЕДИЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ****О.С.Чубукин***Харківський національний медичний університет, 61022, Харків, пр.Ленина, 4*

Покрyття з гiдроксипатиту кальцію (ГА) широко використовуються для модифікування поверхні металевих імплантатів завдяки їх хімічній схожості з кістковою тканиною і хорошою біосумісністю з м'якими тканинами. крім того, покрyття з ГА обмежують токсичний вплив металів. однак, нанесення ГА покрyттів на титановий сплав безпосередньо, без якого або проміжного шару, дуже часто призводить до утворення в них микротрещин які виникають як безпосередньо після їх нанесення, так і в процесі подальшої експлуатації під впливом механічних навантажень при роботі імплантів це призводить до погіршення біосумісності використовуваних імплантів внаслідок проникнення через микротрещини покрyття іонів основного сплаву, і, як наслідок, зниження біоактивності ГА покрyття. У даній роботі запропоновано спосіб отримання нових гiбридних гiдроксипатито-оксидотитанових покрyттів, де в якості шару, що забезпечує стійкість до тріщин, може виступати шар оксиду титану з включеннями частинок гiдроксипатиту. для вивчення морфології покрyттів, їх фазового та складу застосовувалися растрова електронна микроскопія і рентгеноструктурний аналіз.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: гiдроксипатит, оксид титану, золь-гель, кісткова тканина.**DEPOSITION OF SOL-GEL DERIVED HYDROXYAPATITE-TITANIA COATINGS ON Ti6Al4V ALLOY USED FOR MEDICAL IMPLANTS****A.S. Chubukin***Kharkov National Medical University, 61022, Kharkov, Lenin av.,4*

Calcium hydroxyapatite (HA) coatings are widely used for modifying of metal implants surface due to their chemical similarity to bone tissue and good biocompatibility to soft tissue. Besides, hydroxyapatite coatings limit toxic influence of metals. However deposition of HA coatings on titanium alloy directly, without any intermediate layer often leads to the formation of micro cracks either directly after deposition

or during following implants operation under the influence of mechanical loading. This leads to deterioration of the implants biocompatibility used due to the penetration of ions through the microcracks of the base alloy coating, and as a consequence, decreases the bioactivity of HA coatings.

In this paper a new method of deposition of hybrid hydroxyapatite - titania coatings proposed. Scanning electron microscopy and X-ray diffractometry have been used to study morphology and phase structure.

KEY WORDS: hydroxyapatite, titania, sol-gel, Ti6Al4V, bone tissue.

В настоящее время титановый сплав Ti6Al4V наиболее часто используется для изготовления костных имплантатов и устройств фиксации костных переломов. Основной проблемой для имплантатов из сплава Ti6Al4V является выделение с их поверхности ионов металлов, что ограничивает их биологическую совместимость с живой тканью [1, 2]. Эти проблемы могут быть решены путем нанесения биоактивных покрытий (например, гидроксиапатита кальция) на этот сплав. Покрытия из гидроксиапатита (ГА) широко используются благодаря их химическому сходству с костной тканью, и, как следствие, высокой биологической активностью ее образования, а также благодаря их высокой биосовместимости с мягкими тканями. Кроме того, покрытия из ГА ограничивают токсическое воздействие металлов [3].

В тоже время, гидроксиапатит имеет существенные недостатки - низкие механические свойства и высокую склонность к образованию трещин. Высокая склонность к трещинообразованию резко снижает биоактивность имплантов [4].

Повышение биоактивности имплантов из титанового сплава может быть достигнуто путем нанесения покрытия из этого же сплава с включениями ГА.

Выбор состава ГА-содержащего покрытия является важным фактором для обеспечения физической интеграции покрытия с титановым сплавом.

С этой точки зрения преимущественным является использование гибридных покрытий, состоящих из гидроксиапатита и оксида титана [5]. В этом случае оксидтитановая матрица будет выступать в роли буферного слоя, служащего для закрепления ГА частиц на титановом сплаве. Кроме того, комбинация ГА-оксид титана, позволяет использовать простые методы обработки, связанные с нанесением оксидтитановых покрытий методами осаждения из жидкой фазы, такие, как золь-гель процесс [6].

В данной работе предложены новый состав и технология нанесения гибридных гидроксиапатито - оксидтитановых покрытий на титановый сплав (Ti6Al4V), основанные на использовании золь-гель технологии путем погружения образцов из Ti6Al4V в раствор (золь) из оксида титана с растворенными в нем порошками гидроксиапатита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез порошка ГА для получения необходимых растворов проводили по методике [7].

Приготовление гибридного раствора (золя) из ГА и оксида титана, в который затем погружались образцы из Ti-6Al-4V, осуществлялось в 2 стадии:

Сначала, в одном химическом стакане смешивали 5 мл изопропоксида титана ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) с 13 мл n-пропанола. Затем в другом химическом стакане были смешаны 1 мл ацетилацетона с 0,2 мл азотной кислоты. После чего во вторую смесь капельным способом было добавлено 2 мл деионизованной воды. Затем оба раствора в течение 30 мин тщательно перемешивали, получая базовый оксидтитановый золь.

Для получения гибридного раствора (золя) из ГА и оксида титана в полученный оксидтитановый золь вводилась суспензия, состоящая из 0,3 мл этанола и 2г порошка гидроксиапатита, нагретая до температуры 50°C.

Детально методика процесса приготовления гибридного золя из ГА и оксида титана для нанесения покрытий описывается блок схемой, приведенной ниже (Рис. 1).



Рис.1 Схема процесса получения гибридного ГА-оксидтитанового золя для нанесения гибридных ГА- оксидтитановых покрытий методом погружения.

При нанесении гибридных ГА-оксидтитановых покрытий в качестве подложки использовались диски из Ti-6Al-4V диаметром 20мм и толщиной 2мм. Перед нанесением покрытий подложки отполировывались алмазной пастой (размер зерна 360, 600, 800 и 1200). Для удаления продуктов механической полировки подложки промывались в ацетоне в течение 20 мин. Затем, для устранения органических загрязнений подложки промывались в растворе этанола с деионизированной водой в течение 15 мин. После чего очищенные подложки просушивали при продувке теплым воздухом (около 70 °С) с помощью фена.

Нанесение покрытий осуществлялось методом погружения, в процессе которого подложки из Ti6Al4V погружались в ГА – оксидтитановый золь. При этом, очищенные подложки погружались в золь при помощи специального аппарата, который позволял погружать и извлекать исследуемые образцы с постоянной скоростью в интервале 1,5-30 см/мин. После погружения подложки выдерживались в золе в течение 30, 60, 90 мин, а затем извлекались с постоянными скоростями 10, 15, 20 и 30 см/мин. После чего покрытые образцы высушивали путем обдува теплым воздухом (около 70°C) при помощи фена. Для окончательного формирования ГА-оксидтитановых покрытий образцы подвергали прокаливанию при температуре 500°C в горизонтальной трубчатой печи ПТ-1,4-40 в течение 30 мин.

Термообработанные образцы с покрытием изучались при помощи сканирующего электронного микроскопа РЭММА-102 (ОАО «SELMI», Сумы, Украина) и автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН 4-07 («Буревестник», Россия)

Рентгенографические исследования проводились в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Cu Ka излучения. Характеристики работы трубки: ускоряющее напряжение – 30 кВ, ток трубки –20 мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки, которые синтезировались по методике [7], были частично рентгеноаморфны, однако после дополнительного прокаливания при температуре 1000°C в течение 3 ч рентгенограмма прокаленного ГА порошка демонстрирует острые, ярко выраженные дифракционные пики, имеющие высокую интенсивность, которые указывают на увеличение степени его кристалличности (Рис.2)

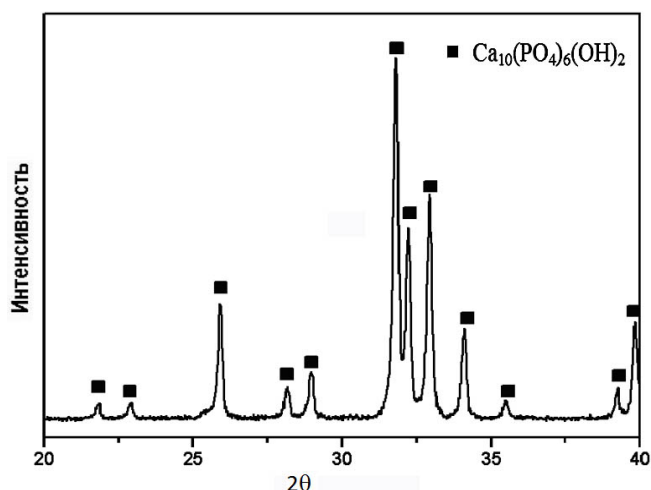


Рис.2. Рентгенограмма исходного ГА порошка прокаленного при 1000 °С в течение 3 ч.

Как показали электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования (Рис.3), полученные покрытия состоят из оксидотитановой матрицы с заключенными в ней частицами гидроксиапатита.

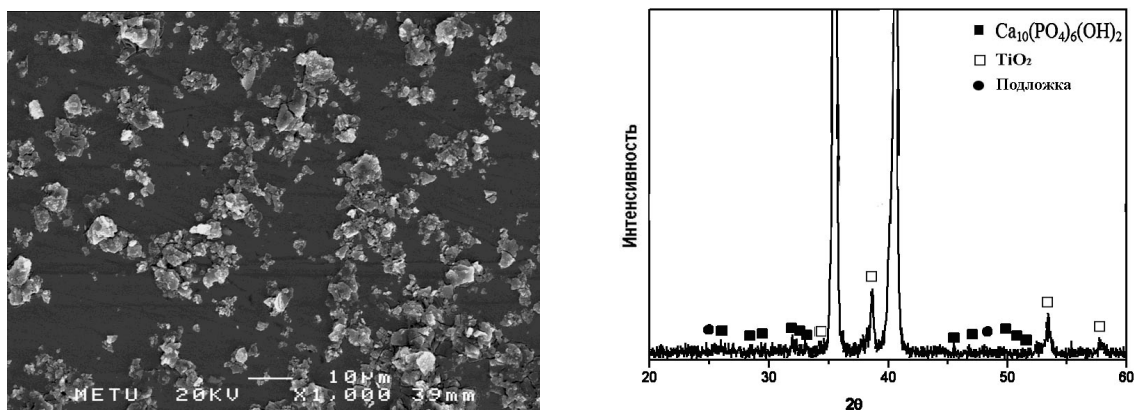


Рис. 3 Микрофотография и рентгенограмма ГА-оксидотитанового покрытия, полученного методом осаждения из ГА-оксидотитанового золя.

Как оказалось, важным фактором, влияющим на качество покрытий (однородность и отсутствие трещин), получаемых предложенным способом оказывает скорость извлечения подложек из ГА – оксидотитанового золя. Из микрофотографий видно, что при одном и том же времени выдержки в маточном растворе (золе) с уменьшением скорости извлечения из него, морфологическая структура покрытия существенно ухудшается. С уменьшением скорости извлечения из раствора количество трещин, их протяженность, а также их ширина увеличивается. Как видно из рис.4а, в случае, когда скорость извлечения из раствора составляет 10 см/мин трещины в покрытии отсутствуют. В случае, когда скорость извлечения из раствора составляет 15 см/мин, трещины начинают появляться локально, только вокруг включений ГА, т.е начинается процесс их зарождения (рис.4б). В случае, когда скорость извлечения из раствора составляет 20 см/мин, протяженность трещин увеличивается, и их развитие уже проходит между включениями ГА (рис. 5а). Вместе с тем, на участках покрытия, где включения ГА отсутствуют, трещин не наблюдается. При скорости извлечения 30 см/мин покрытие полностью покрывается трещинами (рис. 5б).

Наряду с этим установлено, что при снижении скорости извлечения подложки из маточного раствора, толщина оксититановой матрицы покрытия увеличивается с 0,8 до 2 мкм.

Рентгеноструктурный анализ показал, что фазовый состав покрытий, полученных этим способом, существенно не зависит ни от времени выдержки подложек в маточном растворе, ни от скорости их извлечения из него.

Поэтому можно предположить, что появление трещин в ГА-оксититановых покрытиях является следствием возникновения критических внутренних напряжений, вызываемых частицами гидроксиапатита в оксититановой матрице

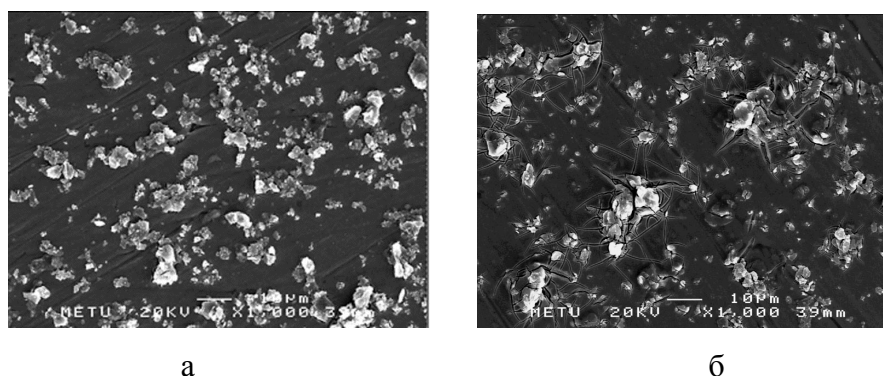


Рис.4. Микроструктура ГА-оксититановых покрытий, получаемых при скоростях извлечения 10 см/мин (а) и 15 см/мин (б)

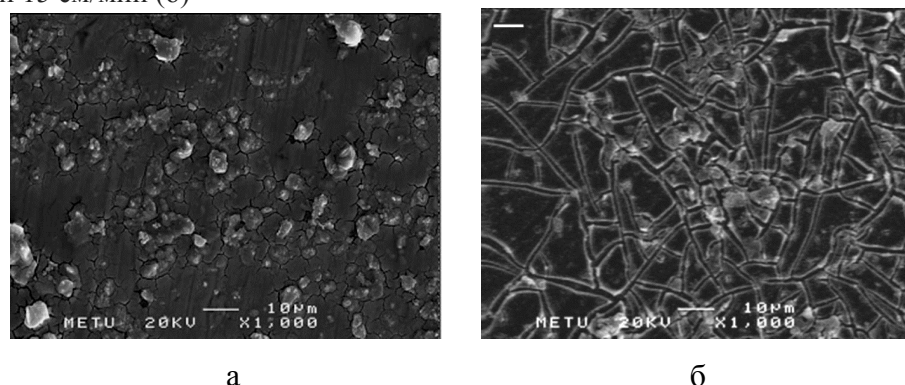


Рис.5 Микроструктура ГА-оксититановых покрытий, получаемых при скоростях извлечения 20 см/мин (а) и 30 см/мин (б).

ВЫВОДЫ

В данной работе предложены новый состав и технология нанесения гибридных гидроксиапатито - оксититановых покрытий на титановый сплав (Ti6Al4V), основанные на использовании золь-гель технологии путем погружения подложек из Ti6Al4V в раствор (золь) из оксида титана с растворенными в нем порошками гидроксиапатита. В этих покрытиях в качестве слоя, обеспечивающего стойкость к трещинообразованию, может выступать слой оксида титана с включениями частиц гидроксиапатита. Для получения ГА-оксититановых покрытий в химический состав золя в качестве основного компонента вводился изопропоксида титана ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$). В результате экспериментов было установлено, что при определенных технологических режимах можно получать сплошные однородные покрытия. Кроме того, было показано, что качество покрытий (однородность и отсутствие трещин) в большой степени зависит от скорости извлечения покрытий из

маточного раствора. При этом с уменьшением скорости извлечения степень трещинообразования увеличивалась. Полученные результаты являются основанием для продолжения исследований по нанесению гибридных гидроксиапатито - оксититановых покрытий на титановый сплав (Ti6Al4V)

ЛИТЕРАТУРА

1. Long M. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective / M. Long, H. J. Rack. – *Biomaterials*. – 1998. – V. 19(18). – P. 1621–1639.
2. Bioactive Coatings of Glass-Ceramics on Metals / J. Carsten, P. Wange, G. Grimm [et al.] // *Glass Sci. Technol.* – 1995. – V 68. – P. 117–22.
3. Lange G. L. Interface between Bone Tissue and Implants of Hydroxyapatite or Hydroxyapatite-coated Titanium Implants / G. L. Lange, K. Donath // *Biomaterials*. – 1999. – V. 10. – P. 121–25.
4. Bone Tissue Reactions to an Electrophoretically Applied Calcium Phosphate Coating / M. Gottlander, C. B. Johansson, A. Wennerberg [et al.] // *Biomaterials*. – 1997. – V. 18. – P. 551–57.
5. Preparation and characterization of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process / E. Milella, F. Cosentino, A. Licciulli, C. Massaro // *Biomaterials*. – 2001. – V. 22(11). – P. 1425–1431.
6. Hydroxyapatite and titania sol-gel composite coatings on titanium for hard tissue implants; Mechanical and in vitro biological performance / H.-W. Kim, H.-E. Kim, V. Salih, J. C. Knowles // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2005. – V. 72B(1). – P. 1–8.
7. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method / H.-W. Kim, Y.-H. Koh, L.-H. Li [et al.] // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25(13). – P. 2533–2538.