

Й.П. Шаркань, А.М. Потапчук, І.П. Горзов, А.А. Соломон,
 Н.В. Ульянич, В.О. Кикинеші, А.А. Імре
 Ужгородський державний університет;
 інститут фізики та хімії твердого тіла
 (директор – проф. Ю.М. Височанський);
 курс стоматології медичного факультету
 (зав. – проф. І.П. Горзов);
 інститут проблем матеріалознавства НАН України,
 відділ технології кераміки
 (зав. – проф. В.А. Дубок);
 Дебреценський медичний університет, Угорщина,
 кафедра стоматології
 (зав. – проф. Г. Кестхелі)

Остеотропні градієнтні керамічні покриття на металевих імплантатах

Biocompatible gradient ceramic coatings on metal implants

Y.P.Sharkan, A.M.Potapchuk, I.P.Gorsov, A.A.Solomon, N.V.Ulianych, V.O.Kykyneshi, A.A.Imre

РЕЗЮМЕ

Разработан метод получения новых биосовместимых градиентных по толщине покрытий на титановых подложках. Сущность метода состоит в нанесении покрытий плазменным методом с заранее заданой подачей двух компонентов порошков (оксид алюминия и гидроксиапатит (ГА)) в процессе нанесения. Показано, что полученные градиентные покрытия являются смесью кристаллитов Al_2O_3 и ГА, концентрации которых изменяются по толщине. Проведено исследование топологии поверхности и поперечного сечения покрытий и изучено распределение химического состава по толщине, выявлено отсутствие химического взаимодействия между Al_2O_3 и ГА. Регулированием распределения исходных компонентов по толщине покрытия можно задавать фазовый состав и величину кристаллитов в биосовместимых покрытиях. В процессе протравливания покрытий в жидкостях, имитирующих физиологическую среду, обнаружено образование пор, имеющих дендритную структуру; диаметр пор увеличивается по направлению к поверхности покрытия.

SUMMARY

The fabrication method for new biocompatible coatings with gradient structure on titanium substrate was developed. The method consists of plasma spray deposition with operated supplay of powder components (Al_2O_3 and hydroxyapatite) during the process. X-ray diffraction results showed that the gradient coatings consist of the mixture of Al_2O_3 and hydroxyapatite (HA) crystallites, with changing concentration across the layer. Amorphous phase of HA is almost absent in such coatings.

Surface topology and cross-sections of Al_2O_3 -HA based gradient coatings were investigated by scanning electron microscopy. The composition distribution across the layer was established and chemical interaction between Al_2O_3 and HA was not observed. It was shown, that one can predict the phase composition and the crystallites dimensions in these biocompatible coatings by means of changing the distribution of the initial components across the layer. The formation of porous dendrite structures was discovered after etching in fluids, which imitate the physiological environment. The diameter of pores are growing towards the coating surface.

Ключові слова: біосумісні градієнтні покриття, титанові імплантати, гідроксиапатит, оксид алюмінію, аморфна та кристалічна фази, поверхня та переріз покриття.

Key words: biocompatible gradient coating, titanium implants, hydroxyapatite, aluminium oxide, amorphous and crystalline phase, surface and cross-section of coatings.

Для прискорення процесів остеоінтеграції металевих імплантатів на їх поверхню наносять керамічні біосумісні покриття із гідроксиапатиту (ГА) методом плазмового напилення порошку [1]. Структура плазмових покриттів ГА на

металевих підкладках залежить від товщини нанесеного шару [2-4], причому внутрішні шари покриттів містять більше аморфної і дрібнокристалічної фази, ніж зовнішні шари. Відомо, що аморфна фаза структури ГА в процесі остео-

інтеграції швидше резорбується, внаслідок чого метал-біоактивне покриття відшаровується на стику, порушуючи надалі ретенцію імплантату в кістці та знижуючи надійність віддалених результатів протезування. Використання чистих біоактивних речовин типу ГА обмежене через низькі характеристики міцності [5, 6].

Нами розроблена методика одержання градієнтних покриттів на основі біологічно активного ГА та інертного Al_2O_3 з заданим розподілом концентрації компонентів по товщині [7].

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Для напилення покриттів використовувався порошок оксиду алюмінію з середнім розміром частинок 60 мкм та порошок гідроксиapatиту («КЕРГАП») з середнім розміром частинок біля 80 мкм, синтезований в НДІ проблем матеріалознавства НАН України. Як підкладки використовувалися відполіровані та очищені пластинки титану [8]. Напилення проводилось на модифікованій установці плазмового напилення, в якій порошок вводиться в плазму через отвори на аноді та забезпечує одержання одношарових, двошарових, а також градієнтних покриттів з заданим розподілом компонентів (Al_2O_3 та ГА) по товщині (в середньому 200 мкм).

Комплексне дослідження механічних властивостей покриттів включало вимірювання адгезії (методом нормального відриву), мікротвердості (втисненням алмазної піраміди у поверхню покриттів з зусиллям 2 Н протягом 10 с з використанням приладу ПМТ-3), пористості (методом гідростатичного зважування).

З метою моделювання процесів резорбції градієнтного біоактивного покриття, які протікають в організмі, взірці протравлювались в рідині, що імітує фізіологічне середовище, з подальшою рентгенівською дифрактометриєю, скануючою електронною мікроскопією.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

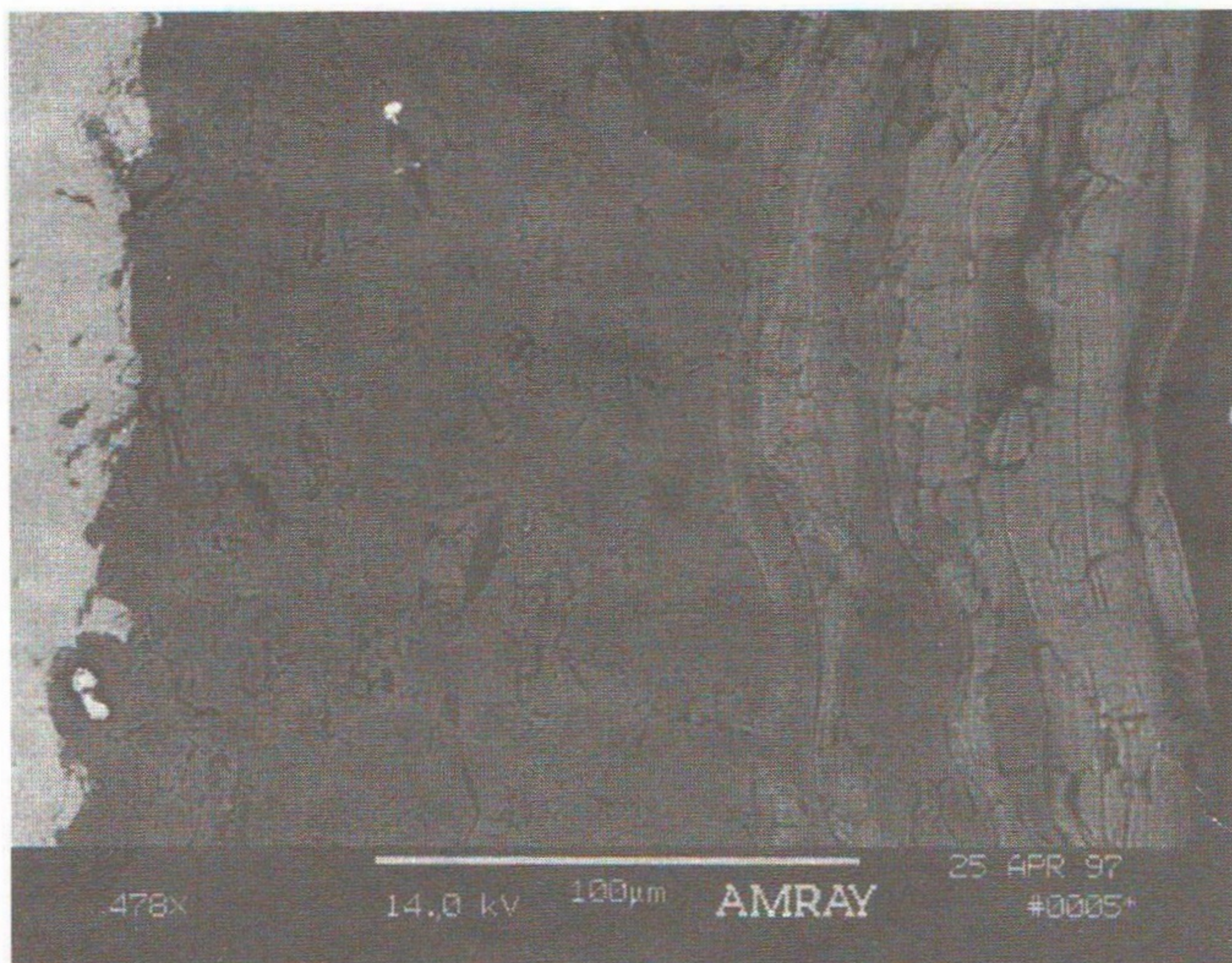
На підставі результатів вимірювань (табл.) можна стверджувати, що величина адгезії та мікротвердості в одношарових покриттях із ГА значно нижча порівняно з двошаровими та градієнтними на основі Al_2O_3 - ГА. З'ясовано, що величина адгезії не залежить від розподілу компонентів (Al_2O_3 та ГА) по товщині, оскільки сила зчеплення покриття з титановою підкладкою визначається нижніми шарами градієнтного

покриття, які складаються із Al_2O_3 . Таким чином, одержані нами двошарові та градієнтні покриття за механічними властивостями значно перевищують одношарові на основі ГА. Подібні результати наведені в роботі [9], де представлено переваги композиційного (20% Al_2O_3 - 80% ГА) однорідного по товщині покриття на титанових імплантатах порівняно з одношаровими з чистого ГА [5, 6]. Величина когезійного зв'язку в покриттях значно переважає над адгезійною, оскільки при вимірюванні методом нормального відриву майже на усіх зразках відрив покриття відбувався на межі з титановою підкладкою.

Таблиця. Результати вимірювання механічних властивостей та пористості покриттів

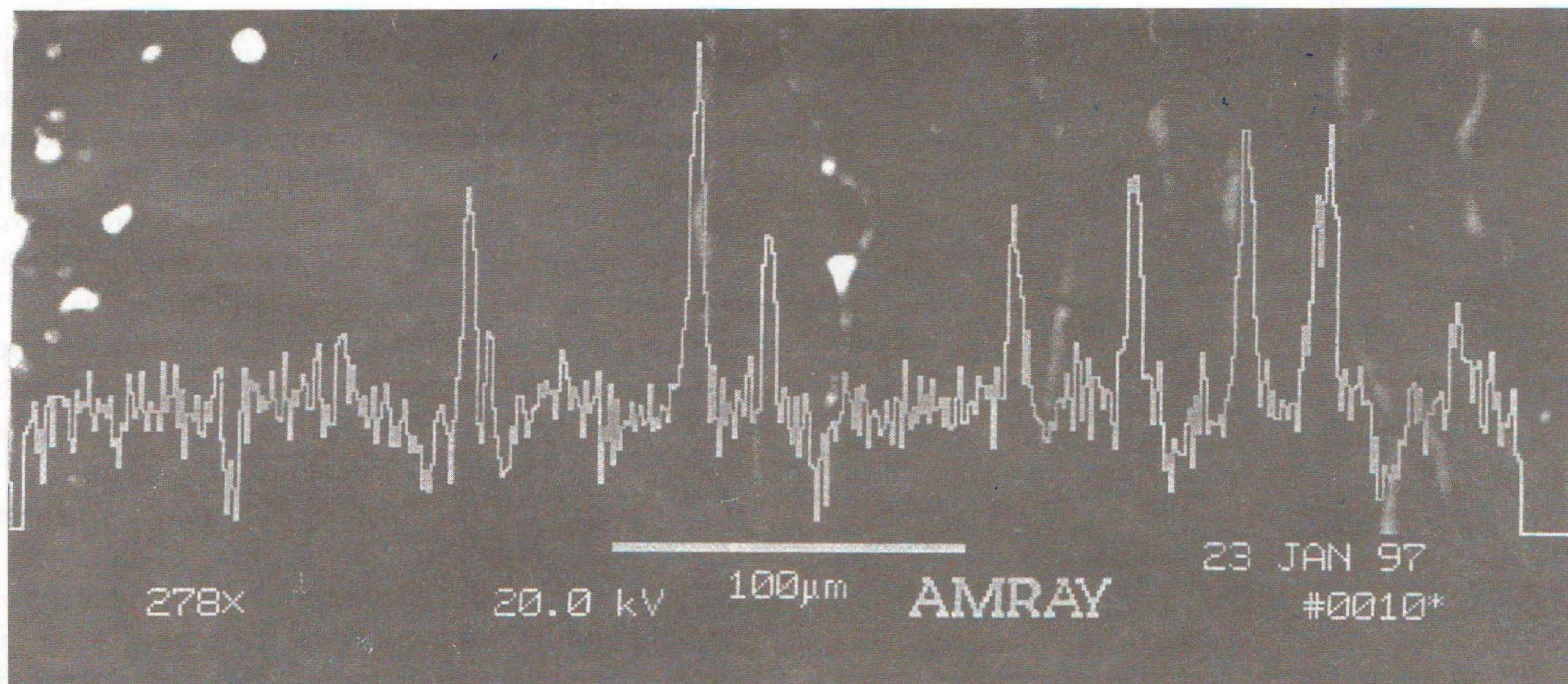
Зразок	Адгезія, МПа	Мікротвердість, МПа	Пористість, %
Al_2O_3	42	20500	10.6
ГА	22	12600	4.9
Al_2O_3 -ГА	37	17500	11.8
Град. Al_2O_3 -ГА	35	18000	13.3

Рентгеноструктурні дослідження одношарових покриттів ГА на титанових підкладках, виявили чітку кристалічну структуру покриттів, яка відповідає структурі порошку. Водночас спостерігається наявність незначного дифузного максимуму розсіювання на дифрактограмах, що свідчить про аморфну фазу в одношарових покриттях ГА. Подібні результати одержано на плівках ГА при тих же товщинах [3]. У двошарових покриттях Al_2O_3 -ГА, з товщинами обох шарів біля 100 мкм, відсутня аморфна фаза ГА, дифрактограми вказують на збільшення розмірів кристалітів ГА в двошарових плівках порівняно з одношаровими. Це пояснюється тим, що в двошарових покриттях ГА осаджується на поверхні шару Al_2O_3 , теплопровідність якого значно нижча від теплопровідності титану, і зменшує швидкість охолодження частинок ГА. В одержаних градієнтних покриттях відзначається певна залежність структури від закону розподілу компонентів Al_2O_3 та ГА по товщині. Так, при зміні концентрації ГА по товщині плівок дифракційні піки, які відповідають за гідроксиapatитну фазу, ширші, ніж у випадку двошарового покриття однакової товщини, а також проявляється незначний дифузний максимум.

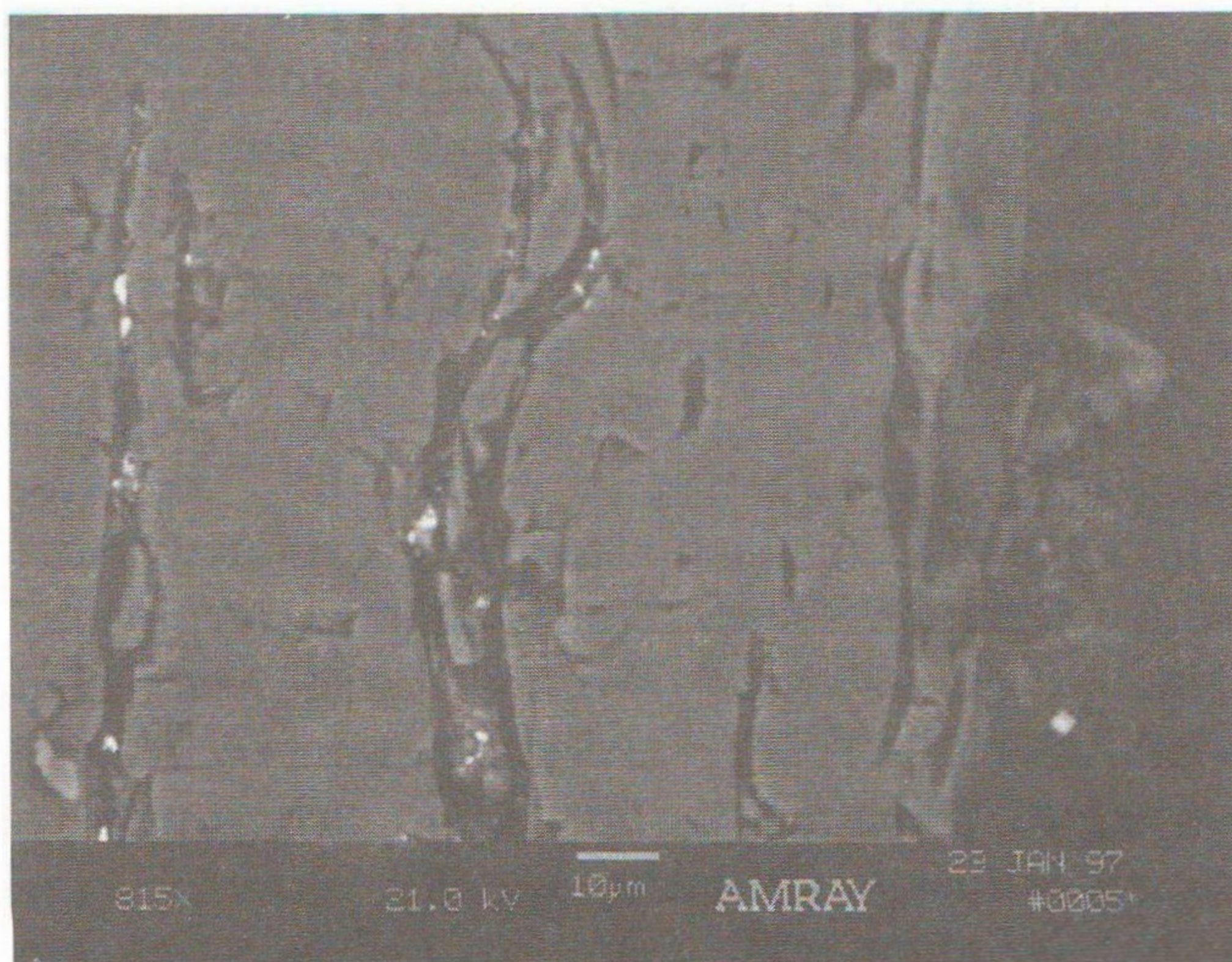


Мал.1. Переріз товщини градієнтного покриття Al_2O_3 -ГА на підкладці із титану

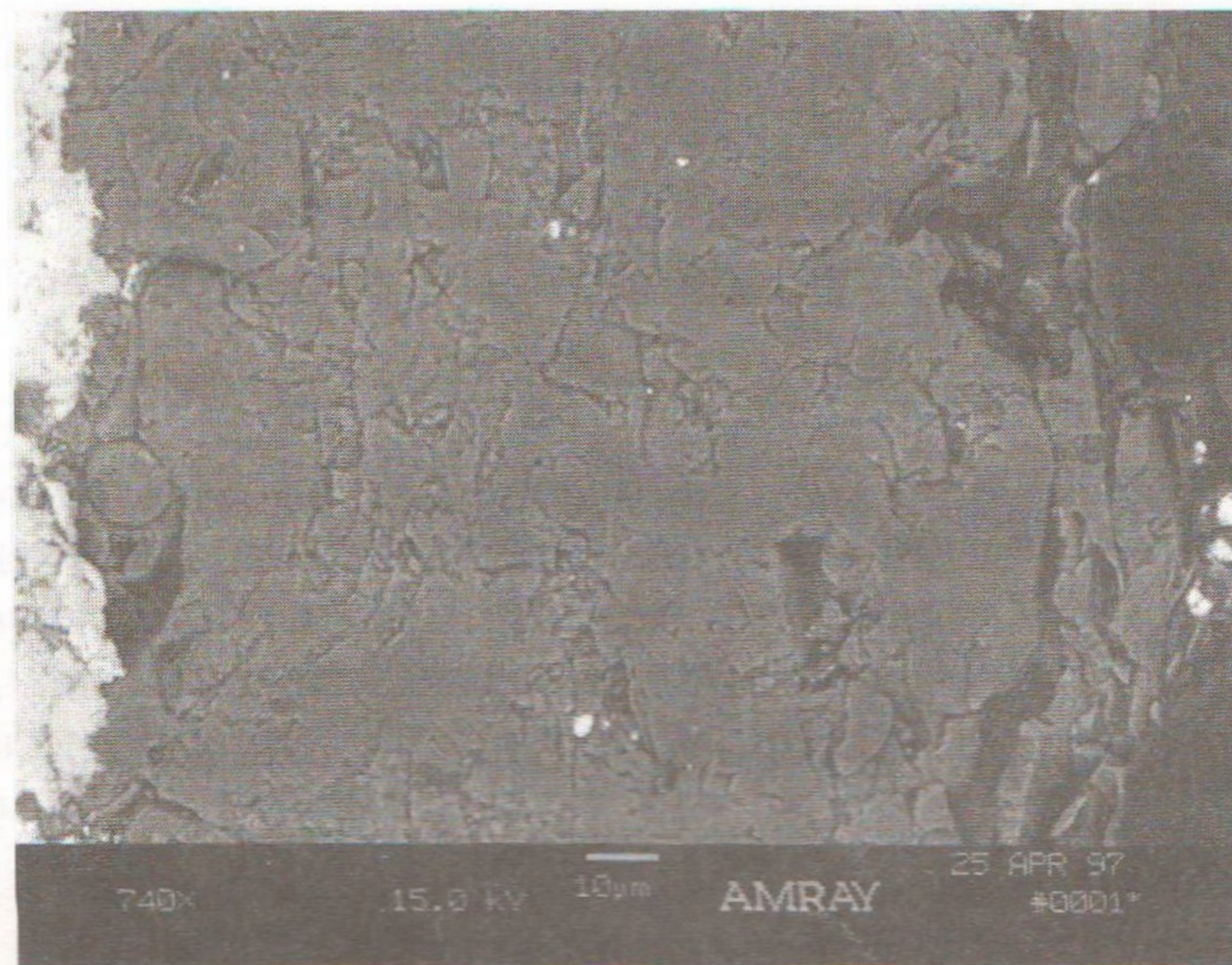
Для градієнтних покриттів з плавною зміною концентрації ГА при товщинах відповідних попередньому випадку проявляються структурні особливості, ближчі до двошарового покриття, тобто величина кристалітів ГА збільшується, а аморфна фаза практично зникає. На одержаних дифрактограмах градієнтних покриттів, крім ліній, що відповідають ГА наявні піки, що відповідають фазі Al_2O_3 . Величина градієнта впливає лише на інтенсивність піків Al_2O_3 і не призводить до виникнення в покриттях нових сполук. Рентгєнівські дослідження, як двошарових так і градієнтних покриттів, свідчать, що після протравлювання в плівках залишається тільки кристалічний Al_2O_3 .



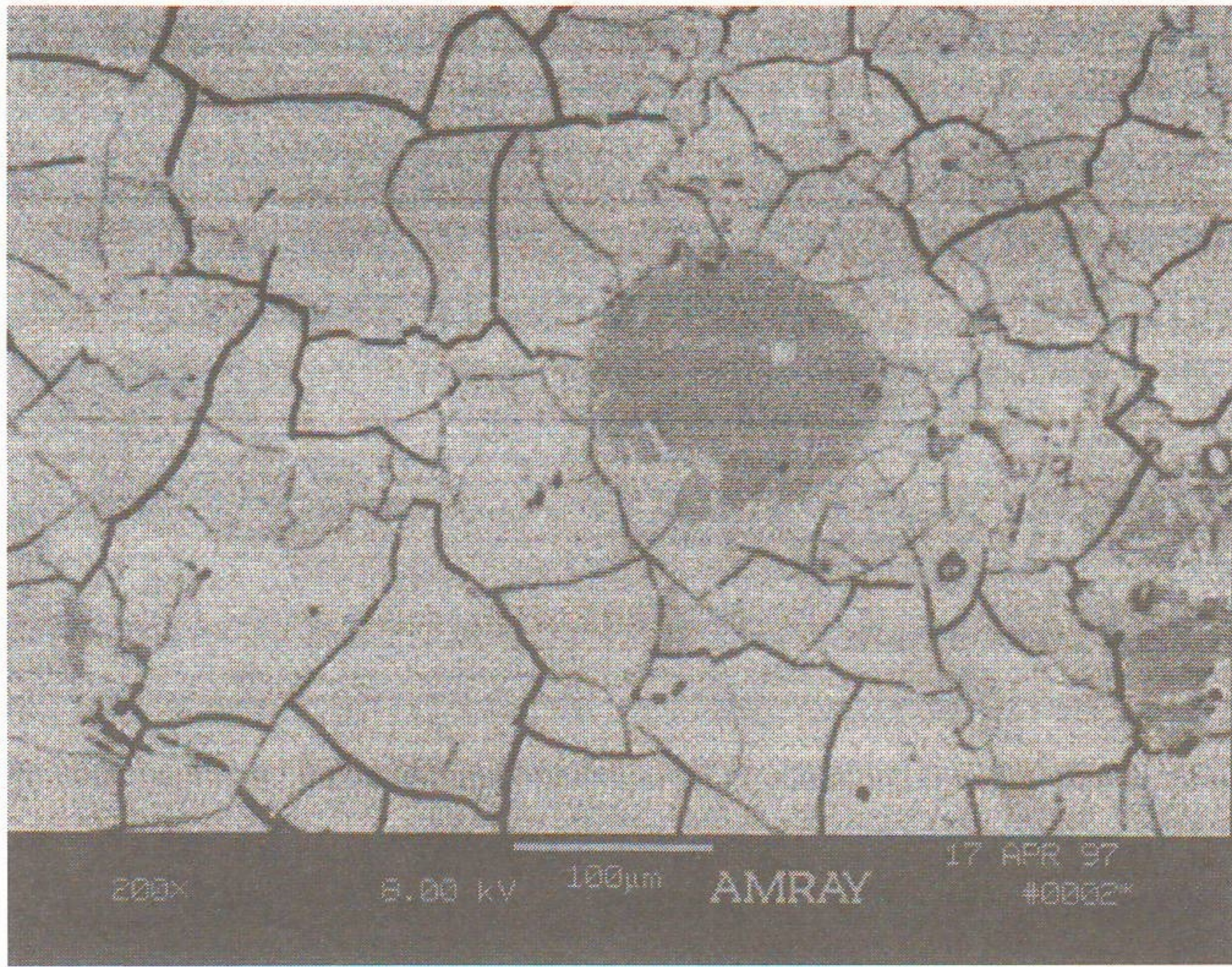
Мал.2. Переріз та графічний розподіл по товщині кальцію на покритті з плавним градієнтом концентрації Al_2O_3 та ГА



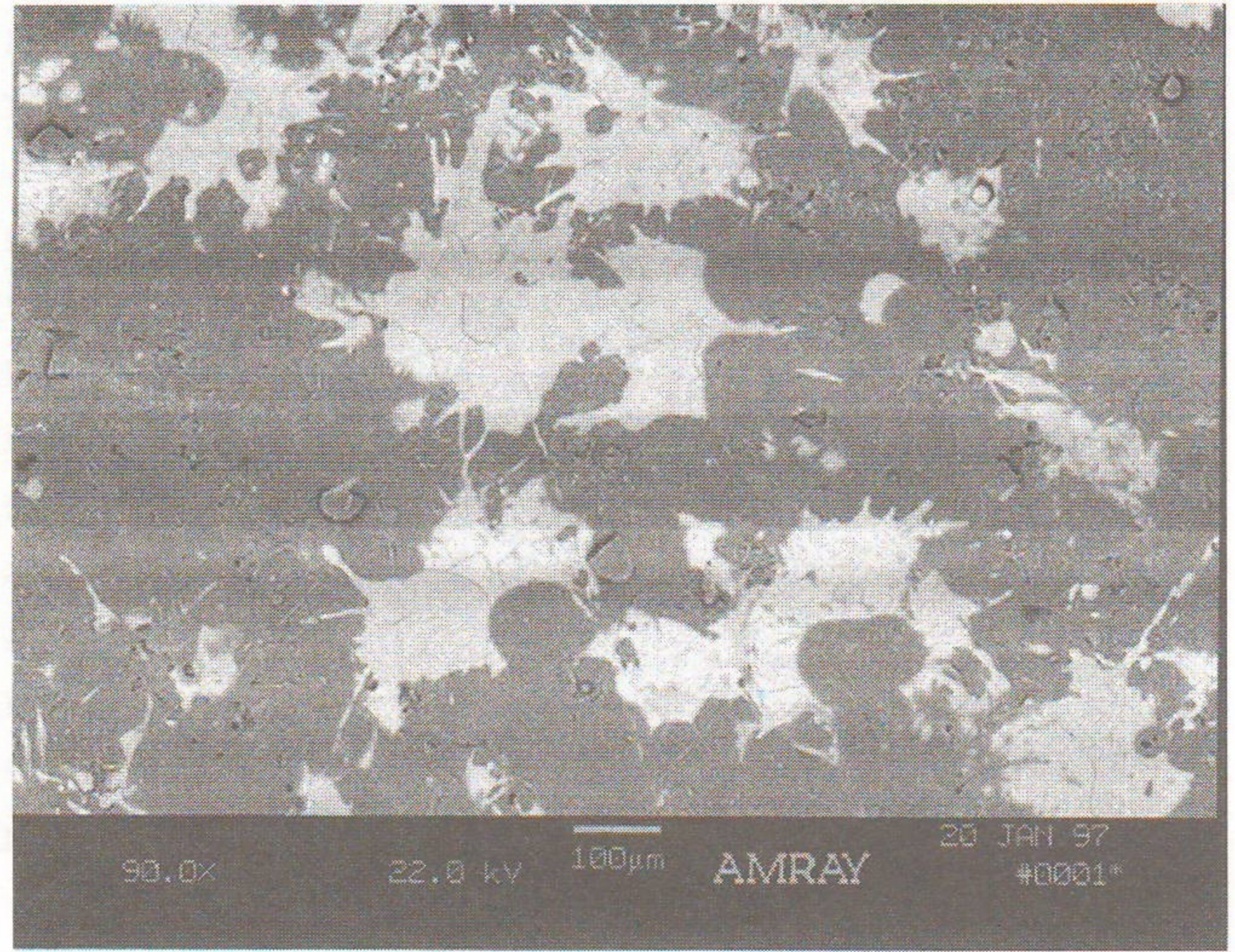
Мал.3. Переріз товщини зразка з рівномірним градієнтом концентрації Al_2O_3 -ГА після протравлювання в рідині, що імітує фізіологічне середовище



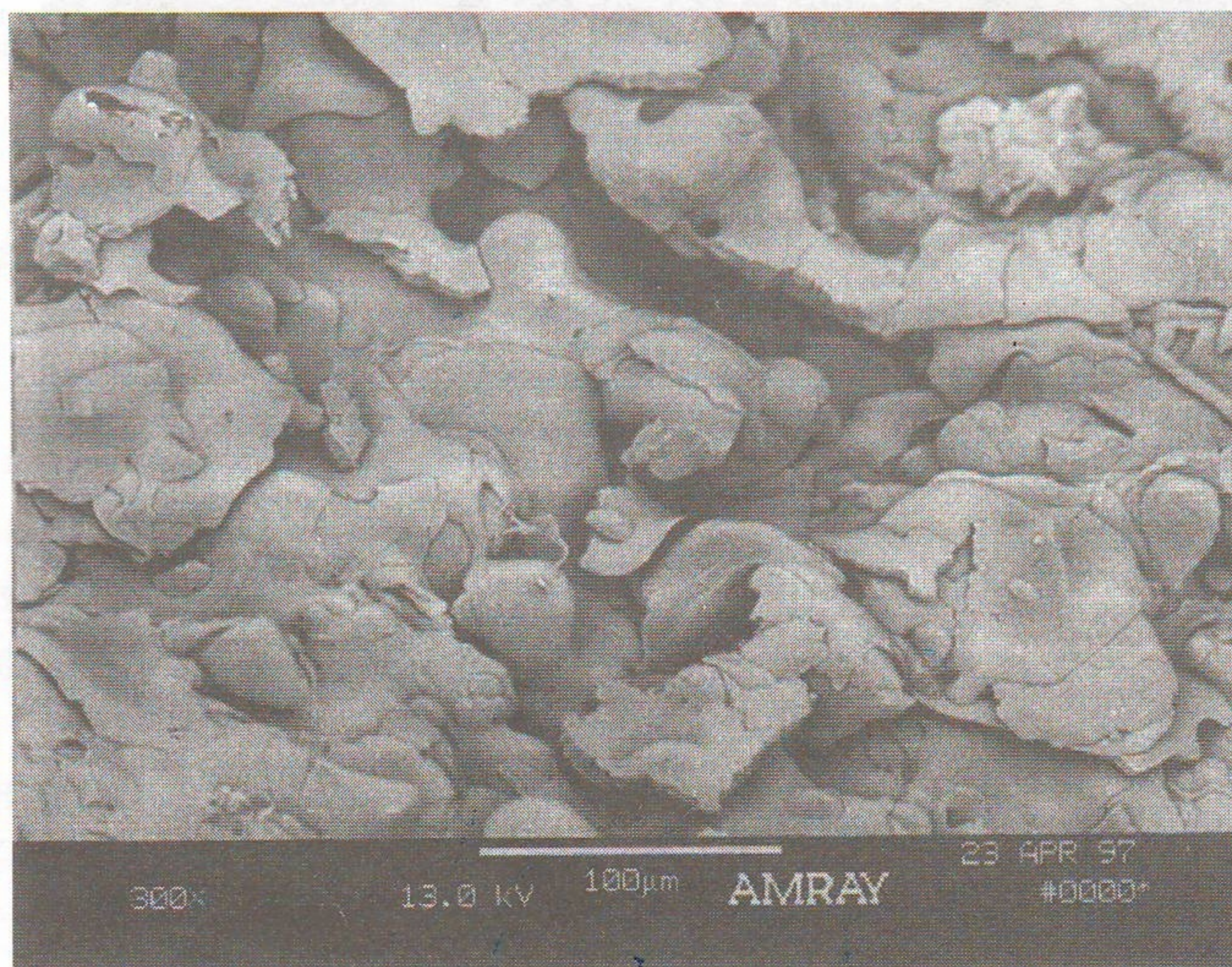
Мал.4. Переріз товщини зразка з різким градієнтом концентрації Al_2O_3 -ГА після протравлювання в рідині, що імітує фізіологічне середовище



Мал.5. Мікрографія поверхні градієнтного покриття Al_2O_3 -ГА



Мал.6. Мікрографія поверхні градієнтної плівки Al_2O_3 -ГА проміжної товщини



Мал.7. Топологічна картина поверхні градієнтного покриття Al_2O_3 -ГА після протравлювання в рідині, що імітує фізіологічне середовище

Отже, регульований розподіл компонентів Al_2O_3 та ГА по товщині покриття робить можливим попереднє визначення фазового складу та величини кристалітів у біосумісних покриттях.

Рентгенологічне дослідження перерізу двошарового зразка однакової товщини у вторинних рентгенівських променях виявило чітку межу між Al_2O_3 та ГА. Відсутність різких меж титан- Al_2O_3 , Al_2O_3 -ГА та поверхні ГА пояснюється, очевидно, для першої – шорсткістю титану після піскоструминної обробки, для другої – шорсткістю поверхні плівки Al_2O_3 та для третьої межі – шорсткістю поверхні плівки ГА. На мал. 1 зображено переріз градієнтного зразка з гідроксиапатитними ділянками (світлі фрагменти в

матриці Al_2O_3 , причому із збільшенням товщини плівки концентрація ГА зростає і на поверхні плівки шар ГА стає суцільним. З метою вивчення взаємодії Al_2O_3 з ГА на початковій стадії осадження ГА в градієнтній плівці виготовляють плівки з рівномірним розподілом концентрацій і збільшеною товщиною біля 400 мкм (мал. 2). Графічно представлено розподіл ліній кальцію, що відповідає світлим ділянкам ГА в матриці Al_2O_3 (темні фрагменти). На графіку і мікрографії видно залежність збільшення кальцію і відповідно ГА від товщини плівки. Протравлювання зразка в рідині, що імітує фізіологічне середовище викликає появу пор дендритоподібної структури в матриці Al_2O_3 на місці знаходження ГА (мал.3). Покриття з різким градієнтом після протравлювання стає пористим (мал. 4).

Дослідження поверхні покриттів за допомогою скануючої електронної мікроскопії показало, що морфологія поверхні стабільна незалежно від типу покриття. На мікрографіях виявлено плоскі частинки, які повністю вкривають поверхню, та тріщини (мал. 5). Для визначення форми частинок ГА в матриці Al_2O_3 знято поверхню градієнтних плівок проміжної товщини, в яких концентрація ГА значно нижча, ніж концентрація Al_2O_3 . Осаджені частинки ГА мають острівкову форму, наявність бризк свідчить про кристалізацію ГА із рідкої фази (мал. 6). Аналіз поверхні зразків проміжної товщини з градієнтним покриттям, у яких збільшується товщина і відповідно концентрація ГА, довів, що острівки ГА із збільшенням товщини поступово зливаються і при досягненні певних товщин

Величина градієнта концентрації ГА по товщині плівки визначає залежність розмірів острівків ГА по товщині покриття. На мал. 7 приведено топологічну картину градієнтного покриття, протравленого в рідині, що імітує фізіологічне середовище. Видно, що протравлювання градієнтного покриття призводить до виникнення значних пор дендритного виду в шарі Al_2O_3 , причому діаметр їх на поверхні складає більше ніж 100 мкм, що є достатнім для вrostання новоутвореної кісткової тканини в процесі osteointegraції імплантатів [10].

Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що при нанесенні на титановий імплантат градієнтного покриття із біоактивного ГА та інертного (Al_2O_3) компонентів в процесі osteointegraції імплантату в організмі відбувається закономірна резорбція біоактивного компонента. Це, у свою чергу, приводить до утворення по всій довжині ендосальної частини імплантату дендритної структури змінної пористості, що значно покращує його ретенцію, збільшує площу контакту імплантату з новоутвореною кісткою, підвищує його біомеханічні властивості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kay J.F., Goles T.S., Riley R.L. J Prosthet Dent 1987; 58:339. - 2. Z.Zyman, J.Weng, X.Liu, X.Zhang, Z.Ma. Biomaterials 1993, Vol. 14 N 3, p. 225. - 3. Z.Zyman, Y.Cao, X.Zhang. Biomaterials 1993, Vol. 14, N 15, p. 1140. - 4. Z.Zyman, J.Weng, X.Liu, X.Li, X.Zhang. Biomaterials 1994, Vol. 15, N 2, p. 151. - 5. Denissen H.W., Kalk W., de Nievoort H.M. et al. J J P 1990; 3: 1: 53-58. - 6. Morimoto K., Kihara A., Takeshita F. et al. J Oral Implant 1987; 13: 3: 387-400. - 7. Потапчук А.М., Шаркань Й.П., Горзов І.П., Гаврик Є.В. Зубний імплантат. Патент України, N 17590, 30.09.96. - 8. Standard Recommended Practice for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy Surfaces. Designation B600-74, ASTM Committee on Standards, Philadelphia, USA, 1974: 559-671. - 9. А.Г.Фролов, С.Триандифиллидис и др.// Стоматология. 1995. т. 74.3, с. 9-11. - 10. Орловский В.П., Курдюмов С.Г., Сливка О.В.//Стоматология. т. 75, N 5. 1996. с.68-73.