

## **БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫЕ ИМПЛАНТЫ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ**

А. А. Попова, В. И. Яковлев

*В работе исследуется структура композиционных биосовместимых покрытий состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана, полученных методом детонационно-газового напыления.*

*Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, никелид титана, механоактивация, детонационно-газовое напыление, композиционное покрытие.*

В современной медицинской практике для исправления дефектов костной основы или замены поврежденных участков ткани используются имплантаты из титана и титановых сплавов. Но, применение имплантов со значительным различием физико-химических и механических свойств сплава и костной ткани, вызывает активное отторжение у организма и осложнения в лечении. Для уменьшения отрицательного влияния этих факторов необходимо создать между костью и имплантатом переходную зону, которая наряду с прочной связью с материалом имплантата должна иметь приемлемую для организма макро и микроструктуру. Такая зона должна быть получена в виде покрытия, имеющего определенную пористость, развитую морфологию, что требуется для эффективной приживляемости имплантатов (Параскевич В.Л., 2002; Робустова Т.Г., 2003). Предполагается, что состав этого покрытия должен максимально совпадать с составом натуральной кости или быть способным имитировать костную ткань на своей поверхности [1]. Наиболее распространенным решением этой проблемы является нанесение биоактивных кальций-фосфатных покрытий. В настоящее время в качестве биоактивного материала для покрытий применяют, главным образом, гидроксиапатит (ГА). Улучшение совместимости имплантатов с покрытиями может обеспечиваться благодаря приближению их фазово-структурного состояния и свойств к параметрам костной ткани [2].

В настоящее время идет поиск новых технологических решений создания биосовместимой шероховатой поверхности на им-

плантатах, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата в костной ткани, так как существующие технологии не удовлетворяют в полной мере современным медицинским требованиям.

Эта проблема решается применением различных методов формирования покрытий, таких как плазменное напыление, метод микродугового оксидирования, электрофорез, золь-гель или шликерный метод, метод распылительной сушки, магнетронное распыление, ВЧ-магнетронное распыление, а также детонационно-газовый метод [3]. Однако низкие прочность, трещиностойкость и стойкость к ударным нагрузкам ограничивают его применение для имплантатов, работающих под нагрузкой.

Одним из решений проблемы получения нового поколения имплантатов, работающих под нагрузкой, является нанесение на их поверхность покрытий с многофункциональными свойствами [4]. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, какими параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. При разработке новых покрытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава и т.д.).

Первые работы с применением метода детонационно-газового напыления (ДГН) порошка ГА показали, что он имеет хорошие перспективы использования в области биосовместимых покрытий, но требуется проведение целого комплекса исследований напыления материалов [5]. Задача создания прочных биосовместимых покрытий может быть решена введением в состав порошко-

вой смеси из гидроксиапатита кальция сверхэластичного материала, обладающего высокой биохимической и биомеханической совместимостью. В данной работе, в качестве такого материала, используется никелид титана. Высокая пористость имплантов никелида титана (80-90%) способствует хорошему врастанию твердых и мягких тканей организма. В то же время, введение в композит никелида титана позволяет получить класс материалов, обладающих высокими механическими характеристиками [6].

Цель работы – получение биосовместимых детонационных покрытий на титановые медицинские импланты из кальций-фосфатных интерметаллидных механокомпозитов и исследование структуры полученных покрытий.

В экспериментальных исследованиях в качестве материала использовалась порошковая смесь состава ГА +TiNi. Средний размер частиц биологического порошка гидроксиапатита кальция составляет 150-300 мкм, средний размер частиц порошка никелида титана марки ПН55Т45 – 50-100 мкм.

Для получения слоистого композита, состоящего из ГА+ TiNi был использован метод механоактивационной обработки (МА) как эффективный способ получения композиционных материалов. Предварительную механическую активацию (МА) исходных смесей ГА+ TiNi в соотношениях: 50ГА +50 масс. % (25 об. %) TiNi и 70ГА +30 масс. % (15 об. %) TiNi, проводили в планетарной шаровой мельнице АГО–2 с водяным охлаждением. Время механоактивации выбрано исходя из анализа литературных источников и составило 3, 7, 15 и 30 мин [7].

В качестве подложки для напыления использовались титановые пластины (ВТ-1.0) размером 20×20×3 мм. Поверхность титановых пластин предварительно обрабатывали воздушно-абразивной смесью на пескоструйной установке. Качество обработки определялось визуально по степени матовости поверхности.

Для нанесения композиционных покрытий на титановую основу использовалась установка детонационно-газового напыления (ДГН) порошковых материалов «Катунь-М». Толщину напыляемого слоя измеряли через 50 циклов напыления на каждый образец. Напыление заканчивалось при достижении покрытия 150 мкм.

Исследование морфологии поверхности осуществлялось на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver Z1m. Спектральный

анализ проводился на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50, снабженном микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments) с Si-drift детектором. Исследования фазового состава и структурных параметров механоактивированных композитов проводились методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре рентгеновского общего назначения ДРОН-6.

Изначально образец представляет собой простую механическую смесь порошков ГА и TiNi, что подтверждают узкие дифракционные отражения, соответствующие этим фазам (рис.1а, в). На стадии механоактивационной обработки порошковой смеси до 3 мин. МА происходит перемешивание и диспергирование компонентов [8]. После 3 мин. механической активации наблюдается значительное уширение и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов отражений гидроксиапатита и интерметаллида, свидетельствующие об увеличении неравновесных дефектов в продукте размола и уменьшении размеров кристаллитов с переходом в нанокристаллическое состояние. При увеличении времени МА до 15 мин. дифракционные отражения интерметаллида практически исчезают, наблюдается переход TiNi в рентгеноаморфное состояние. Дополнительные соединения в процессе механической активации не образуются (рис.1 б, г).

На рисунке 2 приведены РЭМ-изображения механокомпозитов 50ГА+50TiNi (масс. %) при 15 и 30 мин. МА. При 15 мин. МА частицы механокомпозита ГА и TiNi конгломерируются в укрупненные образования. Основная доля частиц попадает в диапазон 50-100 мкм (рис.3а), средний размер частиц механокомпозита – 112,5 мкм. При более длительном времени МА (30 мин.) происходит значительное укрупнение конгломератов, средний размер частиц составляет 196,4 мкм (рис. 3 б). Механокомпозит столь больших размерных групп (более 200 мкм) не рекомендуется использовать в процессе детонационно-газового напыления по технологическим требованиям. Для смеси состава 70ГА+30TiNi (масс. %) так же происходит укрупнение частиц в конгломераты при длительном (более 15 мин.) времени МА. Поэтому наиболее рациональным временем активации смесей: 50ГА+50TiNi (масс. %) и 70ГА+30TiNi (масс. %) перед детонационно-газовым напылением следует считать 15 минут.

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫЕ ИМПЛАНТЫ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА

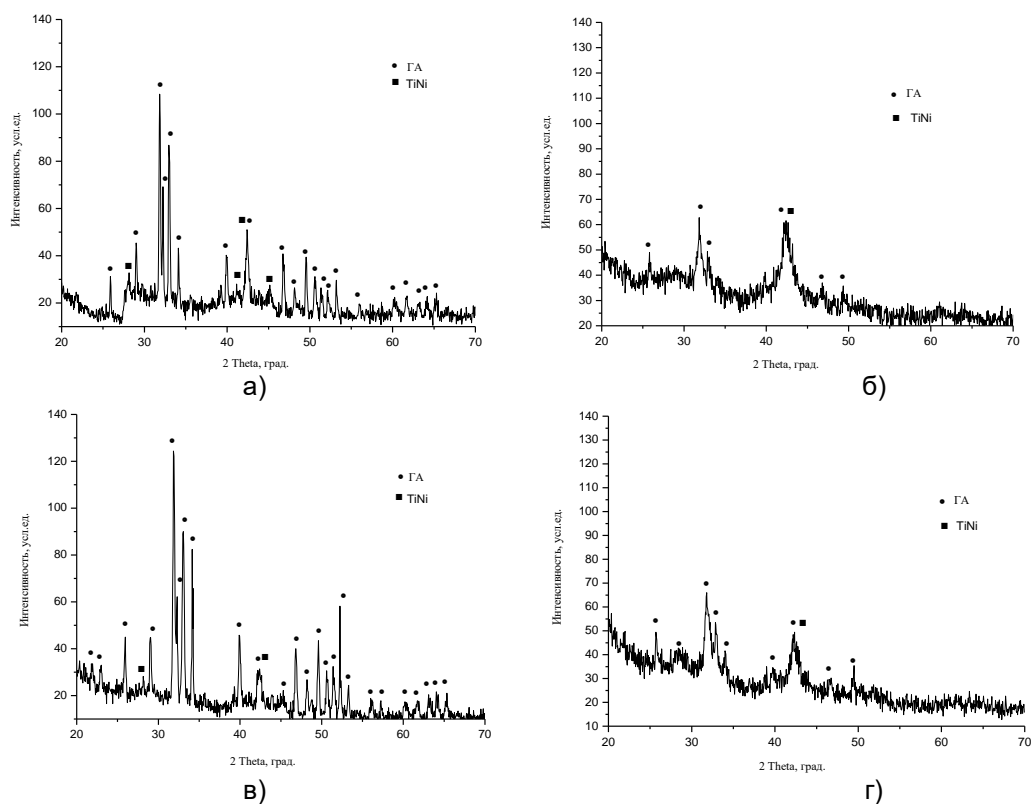
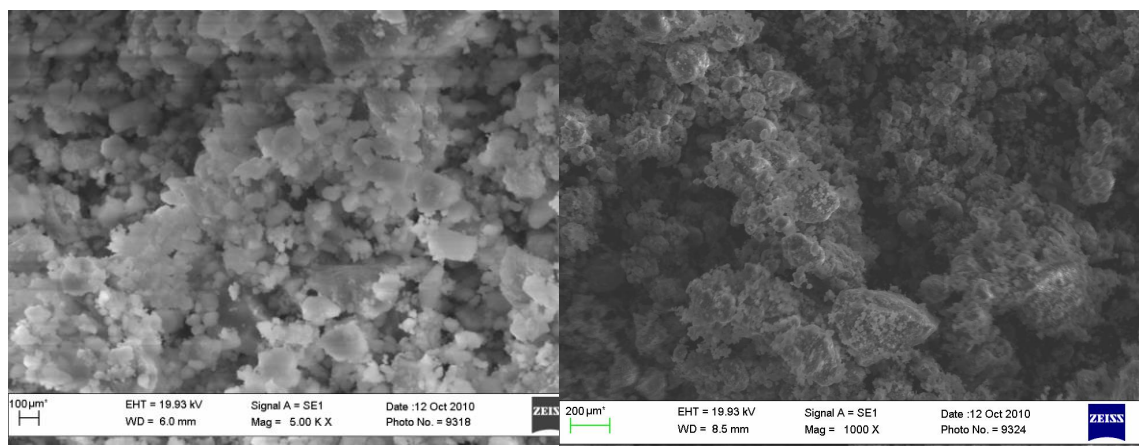


Рисунок 1 - Дифрактограммы порошковых смесей: а - исходная порошковая смесь 50ГА+50ТiNi (масс, %); б - 50ГА+50ТiNi (масс, %) при 15 мин. МА; в - исходная порошковая смесь 70ГА+30 ТiNi(масс, %); г - 70ГА+30 ТiNi(масс, %) при 15 мин. МА



а) б)  
Рисунок 2 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/ТiNi:  
а – 50ГА+50ТiNi (масс. %), время механоактивации – 15 мин;  
б – 50ГА+50ТiNi (масс. %), время механоактивации – 30 мин

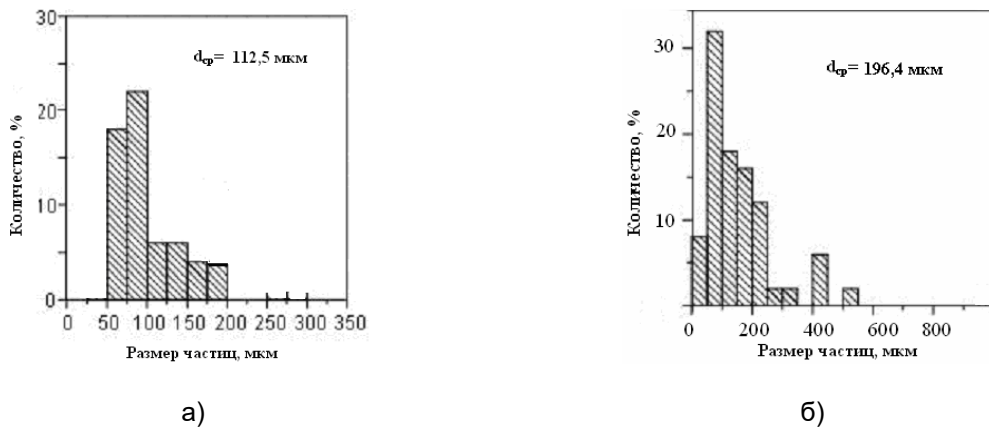


Рисунок 3 – Гистограммы распределения частиц механокомпозита по размерам:  
 а – 50ГА+50ТiNi (масс. %), время механоактивации – 15 мин;  
 б – 50ГА+50ТiNi (масс. %), время механоактивации – 30 мин

Для оценки структуры поверхности композиционных покрытий проведена растровая электронная микроскопия. На рис. 4 приведены РЭМ-изображения покрытия на основе композита, нанесенного детонационно-газовым методом. Видно, что покрытия, имеют пористую структуру и ярко выраженный рельеф, характер которого не меняется

при разном соотношении компонентов в механокомпозите (рис. 4). Покрытие состоит из частиц механокомпозита ГА+ТiNi (масс. %), которые в некоторых случаях под воздействием детонационного потока оплавляются. Размер пор от 2 до 16 мкм.

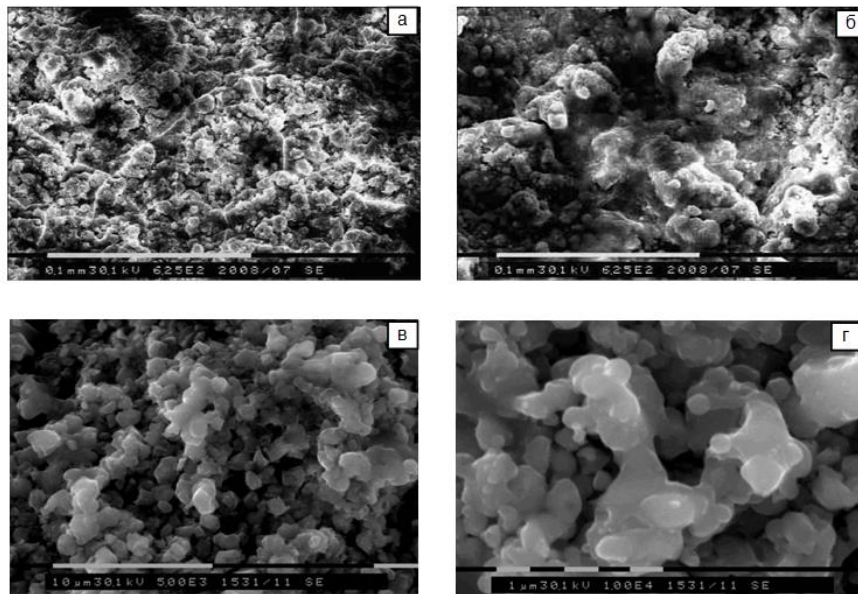


Рисунок 4 - РЭМ-изображение покрытия на основе композита ГА+ТiNi, нанесенного детонационно-газовым методом: а, в – 50ГА+50ТiNi (масс. %); б, г – 70ГА+30ТiNi (масс. %)

При разном процентном содержании никелида титана можно наблюдать одинаковый характер границы раздела «покрытие –

подложка» (рис. 5). Рельеф поверхностей имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм.

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫЕ ИМПЛАНТЫ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА: ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА

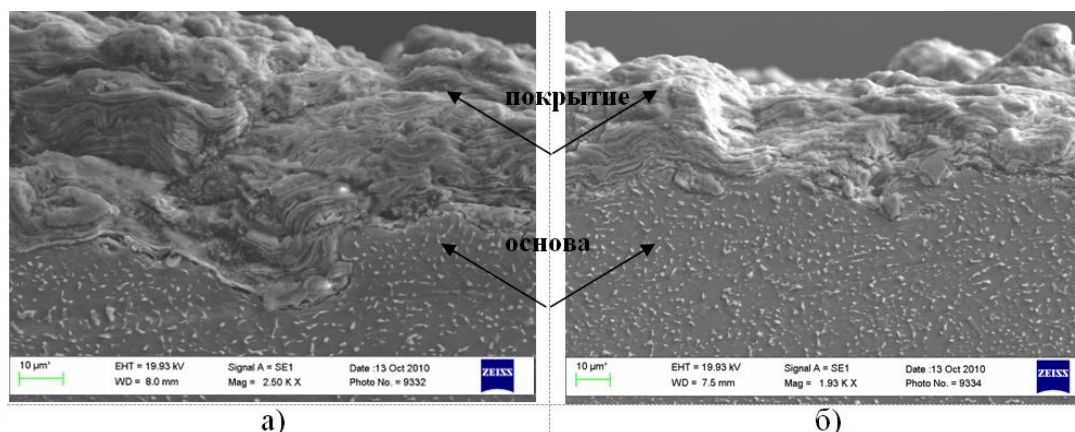


Рисунок 5 - Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности композиционного покрытия: а - 50ГА+50TiNi (масс. %); б - 70ГА+30TiNi (масс. %)

Анализ элементного состава показал, что покрытия состоят из кальция, фосфора, никеля, титана, кислорода с небольшой примесью углерода, т.е. состав покрытия, соответствует порошковому композиту.

На рост костной ткани при остеоинтеграции имплантатов существенное влияние оказывает фазовый состав покрытий. Ниже приведены рентенограммы покрытия из гидроксиапатита кальция (рис. 7, а) и композиционное покрытие состава 50ГА+50 TiNi (масс. %) (рис. 7 б), нанесенных методом детонационно-газового напыления. Дифрактограммы, снятые от исходного порошка

ГА (рис. 6 а) и покрытия из него (рис. 7 а) практически идентичны, за исключением разницы интенсивностей некоторых дифракционных максимумов. Видно, что в покрытии (рис. 7 а) из ГА не выявлено других линий помимо основной фазы гидроксиапатита кальция, что указывает на его однородность. Покрытие из механокомпозита состава 50ГА+50TiNi (масс. %) находится в рентгеноаморфном состоянии. Характеризуется отсутствием дифракционных рефлексов компонентов и наличием рентгеноаморфного гало на малых углах, полученной дифрактограммы (рис. 7 б)

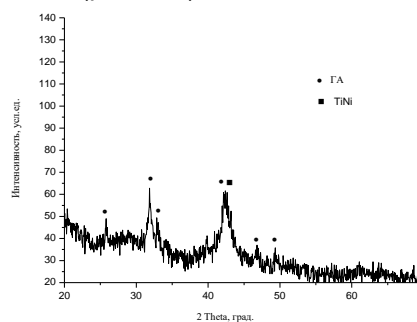
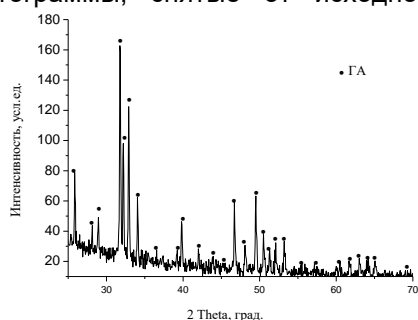


Рисунок 6 – Дифрактограммы порошковых смесей, время МА - 15 мин.: а - порошок гидроксиапатита кальция; б – механокомпозит состава 50ГА+50TiNi (масс. %)

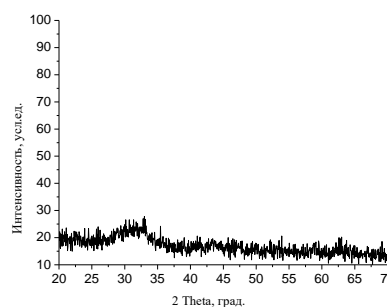
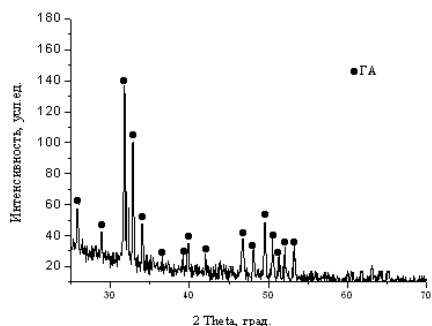


Рисунок 7 - Дифрактограммы покрытий: а – покрытие из гидроксиапатита кальция; б – композиционное покрытие состава 50ГА+50 TiNi (масс. %)

### Выводы

1. Получены аморфные композиционные кальций-фосфатные покрытия детонационно-газовым способом. Определен рациональный состав механокомпозита - 50ГА масс. % + 50TiNi масс. %, время механоактивации – 15 мин.

2. В покрытии присутствуют только химические элементы исходного порошка ГА и TiNi. В результате экспериментальных исследований морфологии покрытия был определен размер пор от 2 до 16 мкм. Рельеф поверхности имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Legostaeva, E.V. Formation of calcium-phosphate biocoatings by method of detonation gas spraying and its properties. [Text] / Yu.P. Sharkeev, V.I. Yakovlev, P.V. Uvarin, E.G. Kryazheva // Proceeding of the second Asian Symposium on Advanced Materials – 2009. – P.305-308.

2. Popova, A.A. Effect of particle size distribution of hydroxyapatite powder on the structure and the phase composition of coatings applied by the detonation-gas spraying [Text] / V.I. Yakovlev, E.V. Legostaeva, A.A. Sitnikov, Yu.P. Sharkeev // Russian physics journal Vol. 55 № 11, 2013 – С. 111-114.

3. Патент №2557924 Российская федерация. Способ получения детонационного биосовместимого покрытия на медицинский имплант [Текст] / В. И. Яковлев, (RU), А. А. Попова, (RU), А.А. Ситников, (RU), М. В. Логинова, А. В. Собачкин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Алт. гос. техн. ун-т. - №2014114085/15; заявл. 09.04.2014; опубл. 27.07.2015.

4. Ситников, А.А. Подготовка исходного порошка гидроксиапатита кальция для детонационно-газового напыления на титановую основу [Текст] / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, А. А. Попова // Ползуновский вестник – 2012. – № 1/1. – С. 269-272.

5. Ситников, А.А. Общая и тонкая структура детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция [Текст] / А.А. Ситников, В.И. Яковлев, М.Н. Сейдуров, А.А. Попова // Ползуновский вестник. – 2010. - №4. – С. 38-40.

6. Итин, В.И. Влияние механоактивации на закономерности спекания никелида титана и композита «биокерамика-никелид титана» [Текст] / Итин В.И, Терехова О.Г., Ульянова Т.Е., Костинова В.А., Шевченко Н.А., Бердникова Д.В. // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, вып. 10. – С.73-79.

7. Попова, А.А. Получение детонационных биосовместимых покрытий на титановые импланты из порошковых механокомпозитов состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.06/ Попова Анастасия Александровна. – Красноярск, 2016. - 20 с.

8. Попова, А.А. Структурно-напряженное состояние механокомпозита «гидроксиапатит-никелид титана», предназначенного для создания биосовместимых покрытий на медицинских имплантах [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, М.В. Логинова А.В. Собачкин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Том 12. – № 2. – С. 179-183.

*Попова А.А. к.т.н., ст. преподаватель ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: [anast\\_82@mail.ru](mailto:anast_82@mail.ru).*

*Яковлев В.И. к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: [anicpt@rambler.ru](mailto:anicpt@rambler.ru);*