

УДК 616:620.3

Костянтин ДЯДЮРА, д.т.н., професор,
Павло ПРОКОПОВИЧ, студент

Національний університет «Одеська політехніка», Одеса, Україна, e-mail: dyadyura.k.o@op.edu.ua,
pashaprokopovich@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ РЕЛЬЄФУ ПОВЕРХНІ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ГІДРОКСІПАТИТУ

Анотація. Наведено результати дослідження морфології поверхні, фазового та елементного складу покриттів на основі гідроксиapatиту на поверхні Ti-6Al-4V сплаву, сформованих плазмовим методом. Для дослідження морфології покриттів, їх фазового та елементного складу застосовували растрову електронну мікроскопію, рентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналіз. Встановлено загальні закономірності впливу змін морфології поверхні, структури, елементного та фазового складу, спричинених фізичними процесами, що відбуваються у матеріалі покриття. Отримані покриття становлять інтерес для використання у медичній практиці.

Ключові слова: гідроксиapatит, покриття, Ti-6Al-4V, медичний імплант, біоактивність, остеointegraція.

Важливий напрямок розвитку нанотехнологій пов'язаний з створенням нових матеріалів медичного призначення, зокрема нанокompatитних багатокомпонентних покриттів різного функціонального призначення [1]. Розробка наноструктурних кальцій-фосфатних покриттів на основі гідроксиapatиту кальцію (ГА) для медичних імплантатів з функціональними властивостями, що залежать від морфології їхньої поверхні, а також від фазового складу перехідних шарів є перспективним напрямом досліджень. Особливий інтерес представляє створення наноструктурних біоматеріалів на основі гідроксиapatиту (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (згідно зі стандартом ASTM F1185 - 03(2014), зі стехіометричним співвідношенням кальцію та фосфору 1,67), що застосовуються у відновлювальній хірургії. Як прийнято вважати, ГА відноситься до класу біологічно активних матеріалів (БАМ), з поверхнево-активними властивостями, високою біосумісністю, що має подібну до кістки кристалічну структуру, яка забезпечує міцне закріплення імплантатів [2].

Численні дослідження в цій галузі показують, що для створення теорії та практики отримання біоматеріалу із заданими властивостями необхідно розглядати у взаємозв'язку (системно) такі складові елементи біоматеріалу: склад – структура – технологія – властивості [3].

Такий підхід повинен виходити із призначення матеріалу та умов роботи; на основі цього формулюється та уточнюється ідея матеріалу та гіпотеза про хімічний склад, структуру, передбачуваної технології отримання необхідних властивостей. З теоретичних позицій, біоінертні матеріали не повинні зазнавати змін у своєму складі та фізико-хімічних властивостях за весь час знаходження в організмі чи біоактивних середовищах.

Основні біомедичні властивості (необхідний рівень біоактивності, біорезорбції та стимулювання утворення кісткової тканини) залежать від співвідношення в біоматеріалах більш стабільних і більш розчинних кальцій-фосфатних фаз у двох-, трьох- та багатофазних системах, що складаються з різних фосфатів кальцію [4].

Біосумісність та біоактивність біоматеріалів істотно залежать від властивостей їхньої поверхні, оскільки хімічні реакції в організмі спочатку відбуваються безпосередньо на поверхні імплантатів після їх введення в організм. У зв'язку з цим, властивості поверхні імплантатів (шорсткість, пористість, кристалічність, фазовий склад, морфологія, товщина по-

криття, хімічна чистота, мікроструктура, адгезія) впливають на взаємодію імплантату з навколишніми тканинами організму [5].

Створення нових нанокомпозитних гідроксиапатитових покриттів пов'язане з дослідженням закономірностей синтезу, вивченням фазово-структурних станів матеріалу та фізико-механічних властивостей.

У роботі експериментально досліджуються біоактивні кальцій-фосфатні покриття $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ одержуваних плазмовим напиленням на титановий сплав Ti6Al4V (рис. 1).

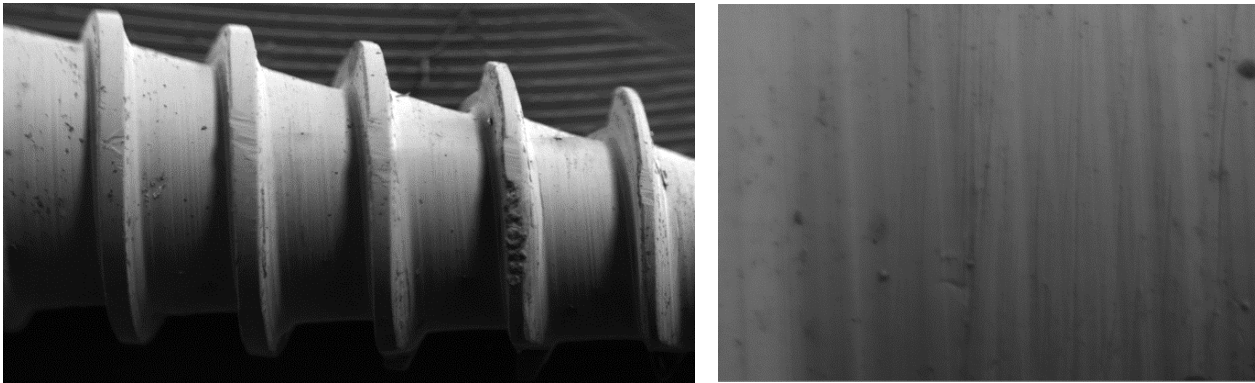


Рис. 1. Поверхня Ti-6Al-4V імпланта без модифікації

Нанесення біоактивних кальцій-фосфатних покриттів на металеві субстрати дозволяє забезпечити біосумісність, хімічну стабільність та механічну стійкість медичних імплантатів. Біосумісність та біоактивність біоматеріалів істотно залежать від властивостей їхньої поверхні, оскільки хімічні реакції в організмі спочатку відбуваються безпосередньо на поверхні імплантатів після їх введення в організм. У зв'язку з цим, властивості поверхні імплантатів (шорсткість, пористість, кристалічність, фазовий склад, морфологія, товщина покриття, хімічна чистота, мікроструктура, адгезія) впливають на взаємодію імплантату з навколишніми тканинами організму. Основні вимоги до біопокриттів: поліпшена біосумісність, пористість, шорсткість, що сприяє інтеграції з кістковою тканиною, хімічна та фазова стабільність. При цьому найбільш оптимальними вважаються гідроксиапатитні покриття з товщиною 45...65 мкм, пористістю < 2%, вмістом гідроксиапатиту > 95%, кристалічною фазою > 70%, міцністю зв'язку на розтяг > 65 МПа, міцністю на вигин при 8,3 МПа > 10 млн .циклів.

Для дослідження морфології покриттів, їх фазового та елементного складу застосовували растрову електронну мікроскопію, рентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналіз. Дослідження, виконані методами скануючої електронної мікроскопії, показали, що формується поверхня з високим рівнем шорсткості, що містить велику кількість мікротріщин (рис. 2). Поверхня покриттів є однорідною, щільною, містить видимі дефекти, тріщини та сколи. Нанесене покриття повторює рельєф поверхні підкладки. Ускладнення мікрорельєфу поверхні імплантатів безпосередньо тягне за собою підвищення адгезії компонент періімплантатної зони і водночас інтеграційного потенціалу.

Аналіз результатів дослідження показав, що середня глибина шорсткості поверхонь з різними способами обробки становить від 1,5 до 5 мкм і збігається із середніми значеннями оптимальної шорсткості поверхні. Результати експериментів, у яких оцінювалися імплантати з різною топографією поверхні, показали, що оптимальна остеointegraція спостерігається в тих випадках, коли шорсткість становить 1,5 (теоретично розрахована Ханнсоном як оптимальна шорсткість поверхні).

Однією з важливих характеристик покриттів є їхня здатність до біорезорбції, на яку впливають пористість, мікроструктура, кристалічність та відношення Ca/P у покритті. Чим менше відношення Ca/P – тим більша швидкість резорбції покриттів. Розчинність покриття збільшується у тому випадку, коли воно містить домішки при $\text{pH} < 6$.

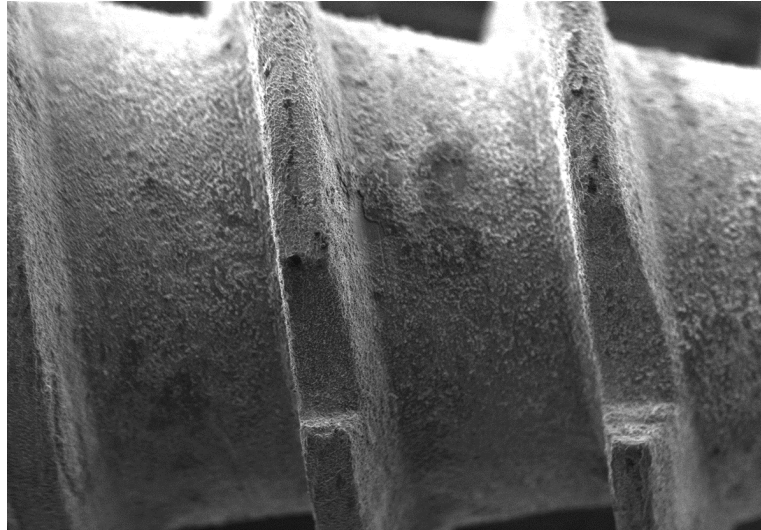


Рис. 2. Нанесення покриття методом термічного осадження на субстрат без модифікації

Кристалічність покриттів становить 62%. Результати досліджень показали, що характер взаємодії гідроксіапатиту з кістковою тканиною, носить більш складний характер (рис. 3), ніж проста хімічна реакція, якій приписують основну дію. Передбачається, що цей процес іде за допомогою поліядерного або спірального механізму. Ефективність вrostання імплантатів з пористим покриттям залежить від багатьох факторів, серед яких виділяють чотири основні групи: стан кістки реципієнта, умови механічної стабілізації, структури та властивостей самого імплантованого пристрою та супутнього лікування.

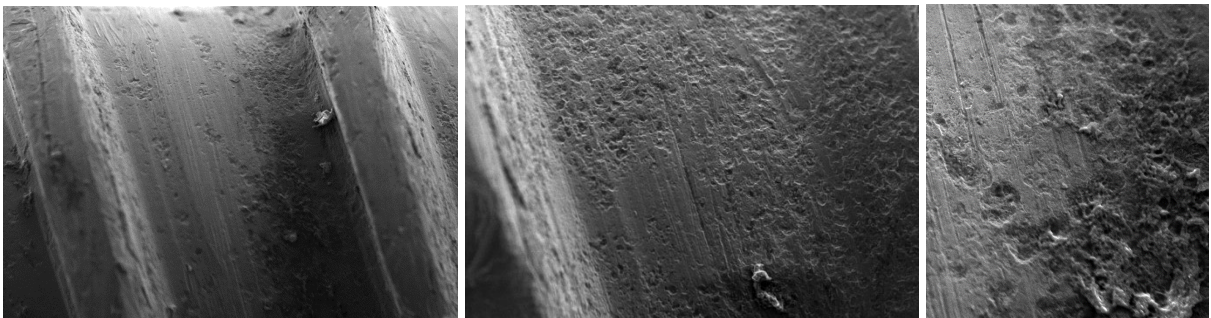


Рис. 3. Викручений з кістки імплантат

Поверхня імплантатів (рис. 3) значно визначає початкову фазу біологічних реакцій із встановленим імплантатом, та впливає на процес його інтеграції з оточуючими тканинами. Зростання остеобластів та їх диференціація безпосередньо і залежить від мікроструктури цієї поверхні. Шорстка поверхня імплантату може прискорити процес остеоінтеграції, особливо, якщо проведена аугментація. Структура поверхні (ступінь її розвиненості) також відіграє важливу роль на перших стадіях репаративного остеогенезу. Первинні запальні реакції змінюються процесами утворення та дозрівання кісткової тканини. На рис. 3 при оцінці глибини мікропор видно, що вони неглибокі; є досить великі западини, витягнуті у діаметрі.

Отримані покриття становлять інтерес для використання в медичній практиці на титанових імплантатах. Відзначимо, що питанням модифікації матеріалів шляхом цілеспрямованого формування структури із заданими властивостями поверхні імплантатів у стоматології приділяється велика увага. Деякі з них відносяться до структурно-фазових перетворень матеріалів на малих та середніх глибинах. Вони знаходять підтвердження у роботах різних авторів, виконаних широкому класі матеріалів. Слід зазначити, що фізична картина явищ, що спостерігаються, ще, мабуть, далека від їх повного розуміння. Все це додатково підтверджує

важливість та перспективність систематичних теоретичних та експериментальних досліджень у даному напрямку.

Література

1. Cizek, J., Matejicek, J. Medicine Meets Thermal Spray Technology: A Review of Patents / J. Cizek, J. Matejicek // *J Therm Spray Tech.* – 2018 – 27, P. 1251–1279.
2. Sukhodub, L., Panda, A., Suchodub, L., Kumeda, M., Dyadyura, K. Pandova, I. Hydroxyapatite and zinc oxide based two-layer coating, deposited on Ti6Al4V substrate / L. Sukhodub, A. Panda, L. Suchodub, M. Kumeda, K. Dyadyura, I. Pandova // *MM Science Journal.* – 2019. – P. 3494–3499.
3. Haghghat, P.J., Majidian, H., Mobasherpour, I. et al. A simple approach to design fluorapatite glass-ceramic coatings on the surface modified Ti6Al4V substrates for biomedical applications./ P.J. Haghghat, H. Majidian, I. Mobasherpour, et al. // *J Aust Ceram Soc.* – 2021 – 57.– P. 673–685.
4. Shorvazi, S., Kermani, F., Mollazadeh, S., Kiani-Rashid, A., Kargozar, S., Youssefi, A.: Coating Ti6Al4V substrate with the triple-layer glass-ceramic compositions using sol–gel method; the critical effect of the composition of the layers on the mechanical and in vitro biological performance / S. Shorvazi, F. Kermani, S. Mollazadeh, A. Kiani-Rashid, S. Kargozar, A. Youssefi//*J. Sol-Gel. Sci. Technol.* – 2020 – 94,– P 743–753.
5. Ahmed, R., Ali, O., Berndt, C.C. et al. Sliding Wear of Conventional and Suspension Sprayed Nanocomposite WC-Co Coatings: An Invited Review / R. Ahmed, O. Ali, C.C. Berndt, et al. // *J Therm Spray Tech.* – 2021 – 30 – P. 800–861.