

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ЗАНУРЕННЯ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ З ГІДРОСІПАТИТУ КАЛЬЦІЯ НА СПЛАВ Ti_6Al_4V , ЩО ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ОРТОПЕДИЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ

Чубукін Олександр Сергійович,

к.техн.н., доцент

Кононенко Катерина Олексіївна,

Студент

Харківський національний університет радіоелектроніки

м. Харків, Україна

Вступ. Сплав Ti_6Al_4V є найчастіше використовуваним матеріалом для виробництва ортопедичних імплантатів. Однак металева поверхня матеріалу може викликати негативну реакцію тканин, що її оточують. Тому нанесення тим чи іншим способом покриттів на металеві поверхні перед імплантацією корисно для прискорення процесу утворення нової кістки, та забезпечення остеоінтеграції металевих імплантатів із кістковими тканинами.

Основним неорганічним матеріалом (фазою) з якого складається людська кістка, є гідроксіапатит кальцію ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Тому для досягнення кращої біологічної сумісності металевих імплантатів з живою тканиною в ортопедичних конструкціях застосовують покриття із гідроксіапатиту. Сучасні технології покриття металевих підкладок біокерамікою використовують плазмове напилення, електрофоретичне осадження або магнетронне розпилення. Однак усі ці способи дозволяють отримати або некристалічні покриття, або покриття, які забруднені кальцій фосфатними фазами, відмінними по своєму складу від гідроксіапатиту.

Останнім часом стали проводити дослідження з нанесення покриттів методом занурення використанням золь-гель процесів, які дозволяють отримувати кристалічні покриття із гідроксиапатиту на металевих поверхнях.

Мета роботи. Метою роботи є розробка нових хімічних складів розчинів, призначених для нанесення покриттів на сплав Ti_6Al_4V методом занурення з використанням хімічно осадженого порошка гідроксиапатита кальцію.

Матеріали та методи. Синтез порошоків гідроксиапатиту для отримання необхідних розчинів проводився за стандартними методиками. Приготування розчину, в який згодом занурювалися зразки з Ti_6Al_4V здійснювалося наступним чином: 5 мл розчину метил целюлози [$C_6H_7O_2(OH)(OCH_3)_2$] змішувалося з 250 мл деіонізованої води. Потім у вищезгаданому розчині розчинялося 0,25 моль тетрагідрату нітрату кальцію $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Потім у розчин додавалось 0,18 моль гідрофосфату діамонію $(NH_4)_2HPO_4$. Наступним кроком було додавання в отриманий непрозорий розчин 100 мл 24%-го гідроксиду амонію NH_4OH . Далі розчин нагрівали і ретельно перемішували. Осади у вигляді гелю витягувалися з надосадової рідини шляхом вакуумної фільтрації за допомогою конічної фільтрувальної воронки Шотта.

Після фільтрування, отримані осади, в яких містилася суспензія порошку гідроксиапатита ГА, змішувалися з водою, після чого в розчин в різних пропорціях додавалися гліцерин, етанол, поліетиленгліколь та желатин. Після додавання кожного компонента проводилося ретельне їхнє перемішування протягом 4-10 хв при температурі 70-80°C. Змішування компонент здійснювалося у водоохолоджуваних скляних контейнерах.

Детально процес приготування розчинів для нанесення покриттів описується блок схемою, наведеною нижче (рис. 1)

Відсоткове співвідношення хімічних компонентів під час приготування розчинів відображено у таблиці 1.

Нанесення покриттів з ГА здійснювалось на зразки з Ti_6Al_4V розміром 25×10×1 мм. Перед нанесенням покриттів зразки полірувалися алмазною пастою (розмір зерна 150-800) з подальшим промиванням в етанолі та дистильованій воді. Також, при нанесенні покриттів у цій роботі використовувався спеціально виготовлений апарат для занурення зразків у

розчин із гідроксіапатитом. Апарат давав можливість занурювати та піднімати досліджувані зразки із постійною

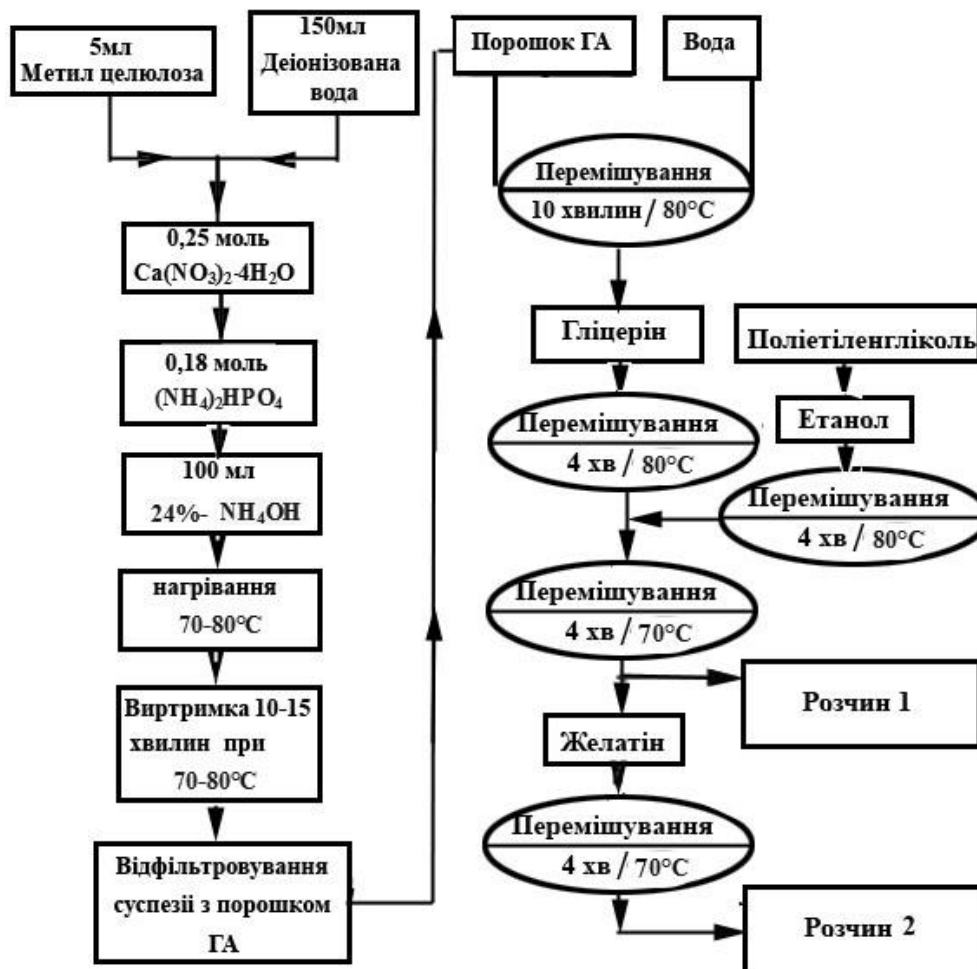


Рис.1 Схема технологічного процесу приготування розчинів для нанесення покриттів ГА методом занурення

Таблиця 1

Кількісний хімічний склад розчинів, що застосовуються для нанесення покриттів методом занурення

Розчин	ГА	H ₂ O	Етанол	Поліетіленгліколь	Желатин	Гліцерин
	мас %					
1	8,0	16,0	66,5	3,0		6,5
2	8,0	14,0	67	1,0	0,5	9,5
3	8,0	84			1	7,0
4	8,0	16	64		2	10,0
5	8,0	16	73,0	2,0	1,0	
6	8,0	14,0	65,0	2,0	1,0	10,0

швидкістю в інтервалі 15-300 мм/хв. Після нанесення покриття зразки термічно оброблялися в горизонтальній трубчастій печі ПТ-1,4-40 в атмосфері азоту зі швидкістю обдування 5/л хв при температурі $850 \pm 2^\circ\text{C}$. Швидкість нагрівання або охолодження при термообробці становила трохи більше $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. При цьому максимальна витримка за температури 850°C становила 2 години.

Після нанесення покриттів та їх термообробки, зразки з покриттям вивчалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЭММА-102, а фазовий та хімічний склад покриттів вивчались за допомогою рентгенографічних досліджень на автоматизованому дифрактометрі ДРОН 4-07.

Для перевірки адгезії покриттів з гідроксиапатиту до титанового сплаву на розривній машині, шляхом відокремлення покриттів від титанової підкладки досліджувалась адгезійна міцність. Крім того, методом скрайбування визначалась стійкість покриттів до сколювання.

Результати та обговорення.

Більшість отриманих розчинів (№ 3-6, табл. 1) не забезпечили утворення однорідних суцільних покриттів, у яких би не було мікротріщин. Однак, розчини 1 та 2 (табл. 1) виявилися здатними забезпечити утворення таких покриттів на підкладках (зразках) із сплаву $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$.

При цьому отримані покриття мали зелений колір і утворювалися при швидкості занурення та вилучення підкладок з розчинів 50-250 мм/хв. Найбільш важливим моментом для отримання однорідних суцільних покриттів із розчинів, що мають хімічний склад, що відповідний розчинам 1 і 2 (табл. 1), була необхідність негайного та швидкого осушення покритих зразків у повітряній атмосфері при температурі 90°C .

Електронномікроскопічний аналіз показав, що після термообробки (прожарюванні при температурі в 850°C в середовищі азоту протягом 3 годин) частинки гідроксиапатиту з яких складалось покриття мали середні розміри 0,25-0,3 мкм. При цьому само покриття було достатньо пористим. Також

електрономікроскопічним аналізом було виявлено, що за приведених рекомендацій по хімічному складу та технології нанесення можливо отримувати покриття товщиною до 25 мкм. Товщина покриття може змінюватись за рахунок зміни хімічного складу розчину (при збереженні постійним масового співвідношення між поліетиленгліколем, желатином та гліцерином), концентрації гідроксіапатиту (5-10 % мас) та швидкості занурення/вилучення (50 -250 мм / хв).

При проведенні адгезійно-міцнісних випробувань було встановлено, що відрив покриття від металевої підкладки завжди проходив при нарузі 45 ± 2 МПа. Таким чином, можна зробити висновок, що межа міцності на відрив покриттів з ГА становить 45 МПа. Випробування на стійкість до сколювання покриттів, отриманих з розчинів, хімічний склад яких відповідає розчинам 1 та 2 (табл.1), після прожарювання при температурі 850°C , показали повну стійкість до сколювання.

Висновки. У статті запропоновано новий хімічний склад розчинів для нанесення покриттів із гідроксіапатиту на зразки зі сплаву $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ методом занурення та технологічні режими нанесення цих покриттів. У хімічний склад таких розчинів вводяться органічні добавки, до яких відносяться поліетиленгліколь, желатин та гліцерин. Процес нанесення покриттів методом занурення здійснюється за допомогою спеціального апарату, що забезпечує постійні швидкості занурення та вилучення з розчину підкладок з $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ (50 – 250 мм/хв). В результаті використання розчинів з хімічними складами, запропонованими у цій роботі, на сплаві $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ методом занурення були отримані покриття зеленого кольору, які після прожарювання при температурі 850°C серед азоту утворювали стійку до сколювання кристалічну пористу структуру, міцність на відрив якої, становила близько 45 МПа.