

СПОСІБ ВИКОРИСТАННЯ ЗОЛЬ- ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ГІДРОКСИАПАТИТО-ОКСИДОТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВІ СПЛАВИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В МЕДИЧНИХ ІМПЛАНТАХ

Чубукін Олександр Сергійович,

к.техн.н., доцент

Лобас Ігор Віталійович,

студент

Харківський національний університет радіоелектроніки

м. Харків, Україна

Вступ. Покриття із гідроксиapatиту (ГА) завдяки їх хімічній схожості з кістковою тканиною та гарній біосумісності з м'якими тканинами застосовують для модифікації властивостей поверхні металевих імплантатів. Однак, нанесення ГА покриттів на титанові сплави, що використовуються в медичних імплантатах, безпосередньо на сплав без проміжного шару, часто призводить до утворення в цих покриттях мікротріщин як одразу після їх нанесення, так і в процесі подальшої експлуатації під впливом механічних навантажень. Це, в свою чергу, викликає проникнення токсичних іонів металу крізь покриття в біологічну тканину, що призводить до зниження біосумісності імплантів та появи запальних процесів у біологічній тканині.

Мета роботи. Метою роботи є визначення способу отримання гібридних гідроксиapatито-оксидотитанових покриттів, де в якості шару, що забезпечує стійкість до тріщиноутворення, виступає шар оксиду титану з включеннями частинок гідроксиapatиту, а оксидотитанова матриця виконує роль буферного шару для проникнення іонів металу в біологічну тканину.

Матеріали та методи. У даній роботі отримання гібридних гідроксиapatито-оксидотитанових покриттів проводилося на найбільш поширеному в ортопедичній імплантології сплаві Ti6Al4V з використанням золь-гель технології шляхом занурення зразків з цього сплаву у розчин (золь)

з оксиду титану, з розчиненими в ньому порошками гідроксиапатиту. При цьому використовувався новий, раніше не використовуваний склад вихідного золю та режими нанесення гідроксиапатитних покриттів.

Приготування гібридного розчину (золя) з ГА і оксиду титану, та підготовка зразків перед нанесенням покриття. Спочатку проводився синтез порошків гідроксиапатиту за стандартними методиками з додатковим прожарюванням при температурі 1000°C протягом 3годин для збільшення ступеня його кристалічності. Після чого з цих порошків за допомогою хімічних реагентів, серед яких використовувався ізопропоксид титану та n-пропанол, готували гібридний золь для нанесення покриттів.

Приготування гібридного розчину (золя) з ГА і оксиду титану, в який потім занурювалися зразки з Ti_6Al_4V , здійснювалось в 2 стадії:

1. Спочатку, в одній хімічній склянці змішували ізопропоксид титану ($Ti[OCH(CH_3)_2]$) і n-пропанолу в пропорції 5: 13. Одночасно з цим в іншій хімічній склянці змішували ацетилацетон з азотною кислотою в пропорції 1:0,2. Після чого, в другу суміш крапельним способом додавали деіонізовану воду в пропорції кількості ацетилацетону 2:1. Потім обидва розчини змішували один з одним, та протягом 30 хвилин ретельно перемішували, отримуючи базовий оксидтитановий золь.

2. Потім для отримання гібридного розчину (золя) з ГА і оксиду титану в отриманий оксидтитановий золь вводилася суспензія, що складалась з 0,3 мл етанолу і 2грамів гідроксиапатиту, яка була нагріта до температури 50°C.

3. Детально методика процесу приготування гібридного золю з ГА та оксиду титану описується блок схемою, наведеною нижче (рис. 1).

4. Перед нанесенням гібридних ГА-оксидтитанових покриттів зразки з титанового сплаву Ti_6Al_4V , які являли собою диски діаметром 20мм та товщиною 2мм, відполіровувалися алмазною пастою. Після чого для усунення органічних забруднень диски промивалися в розчині етанолу з деіонізованою водою протягом 15 хвилин, та просушувалися теплим повітрям (близько 70 °C).

Технологія нанесення покриття. Нанесення покриття здійснювалось методом занурення, в процесі якого зразки з Ti_6Al_4V опускалися в ГА – оксидтитановий золь. При цьому, очищені підкладки занурювалися в золь за допомогою спеціального апарату, який дозволяв занурювати і витягувати зразки з постійною швидкістю в інтервалі 1,5-30 см/хв.

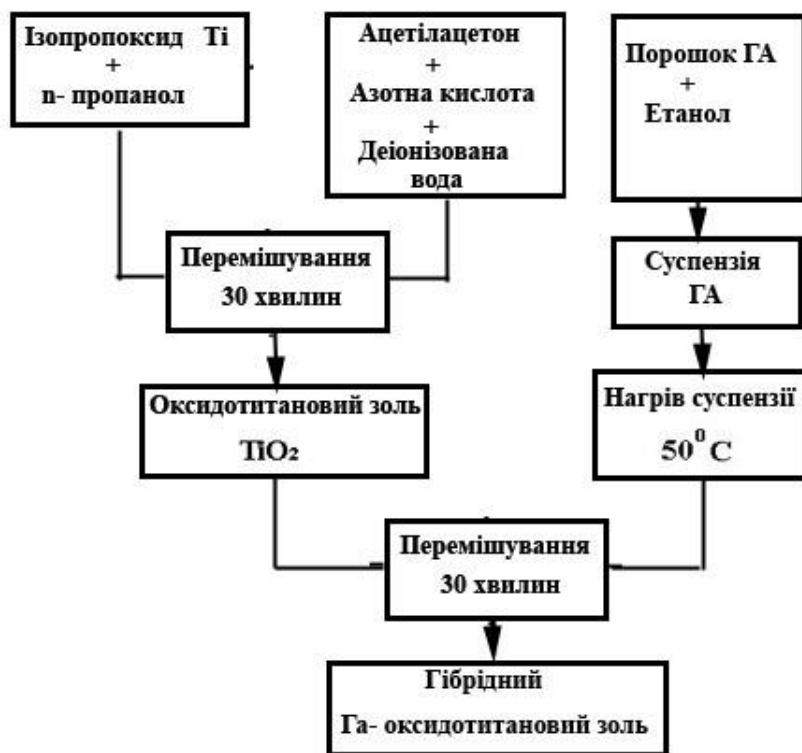


Рис. 1. Схема процесу отримання гібридного ГА-оксидтитанового золю для нанесення гібридних ГА-оксидтитанових покриттів методом занурення

Після занурення зразки витримувалися в золі протягом 30-90 хвилин, а потім витягувалися з постійними швидкостями від 10 до 30 см/хв. Після цього покриті зразки висушували шляхом обдування теплим повітрям (близько 70°C) за допомогою фена. Для остаточного формування ГА-оксидтитанових покриттів зразки піддавали прожарюванню при температурі 500°C.

Надалі термооброблені зразки с покриттям досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЭММА-102 та автоматизованого рентгенівського дифрактометра ДРОН 4-07.

Результати та обговорення. Як показали електронно-мікроскопічні та рентгеноструктурні дослідження отримані покриття складаються з оксидотитанової матриці, в якій знаходяться частинки гідроксиапатиту.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що важливим фактором, який впливає на якість покриттів вищенаведеним способом (однорідність та відсутність тріщин), є швидкість вилучення зразків із золю. Зі збільшенням швидкості вилучення з розчину кількість тріщин, їх довжина, а також їх ширина збільшуються. Так при швидкості вилучення з розчину 10 см/хв. тріщини у покритті відсутні, тоді як при швидкості вилучення 30 см/хв. покриття повністю покривається тріщинами. Разом з тим, на ділянках покриття, де немає включень ГА, немає також і тріщин.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що фазовий склад покриттів, отриманих описаним способом, істотно не залежить ні від часу витримки підкладок у маточному розчині, ні від швидкості їх вилучення з нього. Тому можна припустити, що поява тріщин у ГА-оксидотитанових покриттях є наслідком виникнення критичних внутрішніх напруг, викликаних частинками гідроксиапатиту в оксидотитановій матриці.

Висновки. Запропоновано новий склад і технологію нанесення гібридних гідроксиапатито - оксидотитанових покриттів на титановий сплав (Ti_6Al_4V), яка заснована на використанні золь-гель технології з використанням розчину (золя) з оксиду титану з розчиненими в ньому порошками гідроксиапатиту. В результаті експериментів було встановлено, що за певних технологічних режимів можна отримувати суцільні однорідні покриття. Крім того, було показано, що якість покриттів (однорідність та відсутність тріщин) великою мірою залежить від швидкості вилучення покриттів з маточкового розчину. При цьому зі зменшенням цієї швидкості ступінь тріщиноутворення збільшувалася. Отримані результати є підставою для продовження досліджень з нанесення гібридних гідроксиапатито-оксидотитанових покриттів на титановий сплав (Ti_6Al_4V).