

О РОЛИ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ МЕХАНОКОМПОЗИТА СОСТАВА $TiAl_3+ГА$ ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ СОВМЕСТИМОСТЬ

**А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.Е. Жакупова, А.А. Попова, С.С. Демесинова,
Ю.П. Шаркеев, Е.В. Легостаева, С.В. Терехин**

*ВКГУ им. С.Аманжолова, г. Усть-Каманегорск, Казахстан,
Алтайский государственный технический университет им. И.Ползунова, Россия*

В данной статье приведены результаты по исследованию кальций-фосфатных покрытий на титановую основу, применяемых в имплантатах для замены при потере или разрушения кости живого организма.

Костная система живого организма формируется и поддерживается в результате сложных биохимических реакций. В результате потери или разрушения кости для замены применяют имплантаты. Имплантаты состоят, как правило, из металлических изделий на основе сплавов титана. Состав этого покрытия должен максимально приближаться к составу натуральной кости или быть способным имитировать костную ткань на своей поверхности.

Применение имплантатов со значительным различием физико-химических и механических свойств сплава и костной ткани, вызывает активное отторжение имплантата у организма в результате которых происходят смещения срастиваемых костей, искривления и т.п. 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. Вероятнее всего, такая зона должна быть получена в виде покрытия с определенной пористостью, и иметь композиционное строение. Предполагается, что состав этого покрытия должен максимально приближаться к составу натуральной кости или быть способным имитировать костную ткань на своей поверхности [2].

В настоящее время особое внимание при создании биосовместимых покрытий уделяется формированию определенного рельефа (шероховатости) на поверхности имплантата, что позитивно сказывается на остеоинтеграции. Так, в мировой стоматологической практике применяются имплантаты с поверхностью SLA, полученной пескоструйной обработкой и протравливанием кислотой; имплантаты с поверхностью Osseotite, полученной двукратным протравливанием; имплантаты с анодированной поверхностью TiUnite и др.

Однако, предлагаемые технологии создания биосовместимых покрытий дентальных имплантатов не всегда удовлетворяют в полной мере современным медицинским требованиям, в связи с чем идет поиск новых технологических решений формирования биосовместимой шероховатой поверхности на дентальных имплантатах, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата с костной тканью. При решении этой проблемы особое место занимает нанесение биоактивных кальций-фосфатных покрытий, приближающих создаваемые имплантаты к классу биомиметических материалов для костной ткани.

На сегодняшний день существует ряд методов получения кальций-фосфатных покрытий на поверхности металлов, например, шликерный (золь-гель), микродуговое окисление, магнетронное распыление, плазменное напыление и др. Известно большое количество работ, посвященных разработке и исследованию покрытий на основе фосфатов кальция, полученных различными методами. Тем не менее, сохраняется проблема в области практического материаловедения т.к. с увеличением толщины кальций-фосфатного покрытия (в диапазоне до 100 мкм) возрастает его биоактивность, способность к остеоиндукции и остеокондукции, но падает механическая прочность и адгезия к подложке.

Кроме того в настоящее время нет однозначных данных о том, какими физико-химическими свойствами (фазовый и элементный составы, структура, кристалличность, шероховатость, растворимость и т.д) должна обладать поверхность имплантата, обеспечивающая его остеоинтеграцию.

В Алтайском государственном техническом университете для нанесения кальций-фосфатных покрытий на титановую основу использовалась установка детонационно-газового напыления порошковых материалов «Катунь-М».

При напылении чистого ГА шероховатость таких покрытий составляет 3,5 мкм, а толщина – до 20 мкм. Покрытия практически не содержат пор, наблюдаются единичные поры, которые формируются при оплавлении частиц. Однородные по толщине и фазовому составу покрытия формируются при распылении частиц гидроксилapatита размером в интервале 50-300 мкм. Шероховатость покрытия характеризуется величиной 5,5-6,5 мкм, а толщина достигает 100 мкм. В тоже время результаты исследования адгезионной прочности покрытий показали, что она не превышает 5 МПа, что недостаточно для их эксплуатации. Предварительная обработка поверхности титана перед нанесением покрытий, включающую пескоструйную обработку и химическое травление, как и в случае микродуговых покрытий, позволяет повысить адгезионную прочность покрытий к подложке до 20 МПа. Соотношение Ca/P = 1,67, и оно близко к соотношению в костной ткани [6].

С целью увеличения прочности покрытия были использованы так же порошки из композиционных материалов состава $TiAl_3(X\%)+ГА(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, полученных методом механоактивированной обработки. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – гидроксилapatит (ГА).

Механическую активацию (МА) исходных реакционных смесей $TiAl_3$ (%) + ГА, проводили в планетарной шаровой мельнице АГО–2 с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 грамм, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 и 600 м с⁻² (40 и 60 g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами вакуумировались и затем заполнялись аргоном до давления 0,3 МПа. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой.

Предварительная обработка поверхности титана перед нанесением покрытий, включающую пескоструйную обработку и химическое травление, позволяет повысить адгезионную прочность покрытий к подложке. Качество обработки определялось визуально по степени матовости поверхности.

Детонационно-газовое напыление (ДГН) осуществлялась на титановые пластины ВТ-1.0 20x20 мм толщиной 3 мм, составом, содержащим смесь:

1 – $TiAl_3$ (40% масс.) + ГА – СВС-механокомпозит; 2 – $TiAl_3$ (55% масс.) + ГА – СВС-механокомпозит, 3 – $TiAl_3$ (65% масс.) + ГА – СВС-механокомпозит, 4 – $TiAl_3$ (80% масс.) + ГА – СВС-механокомпозит.

Топография поверхности была определена путем компьютерного трехмерного моделирования на основе данных, полученных с помощью интерферометра-профилометра Zygo New View 7300 (НГТУ, Новосибирск)

Из диаграммы (рис. 2) видно, что средняя шероховатость композиционных материалов на основе смеси $TiAl_3$ (40%) + ГА $Ra = 2,628$ мкм.

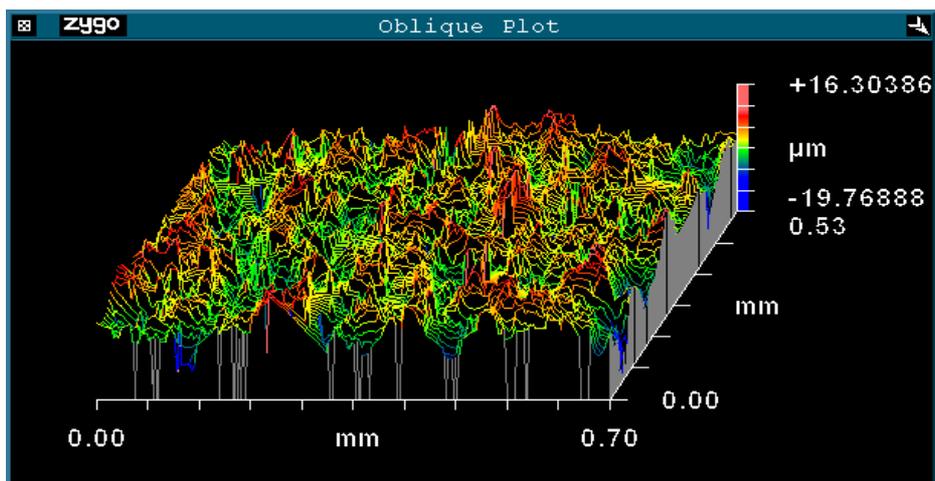


Рис. 1. Трехмерное моделирование поверхности слоя интерметаллида (40% масс.) и гидроксилпатита (60 % масс.)

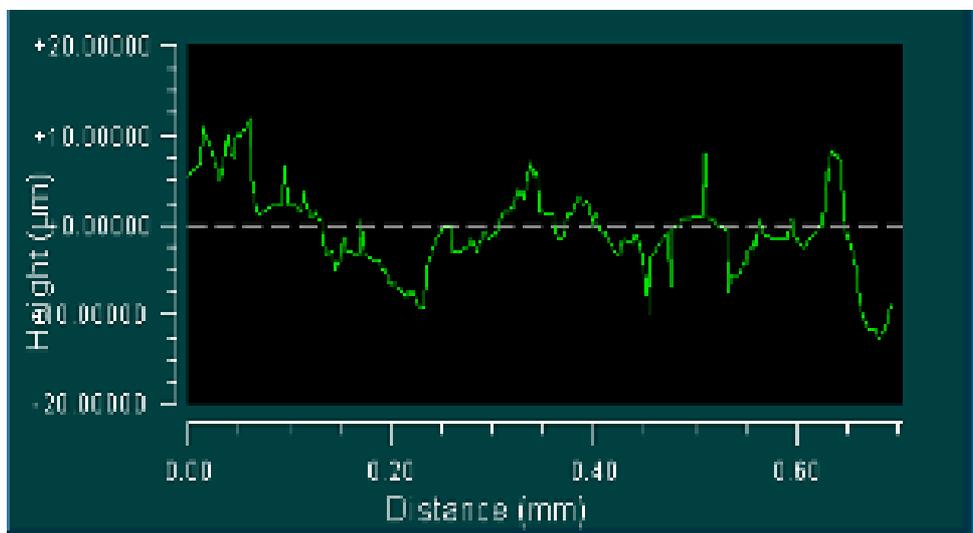


Рис.2. Диаграмма распределения шероховатости поверхности слоя наплавки композиционных материалов на основе смеси TiAl₃ (40%)+ ГА

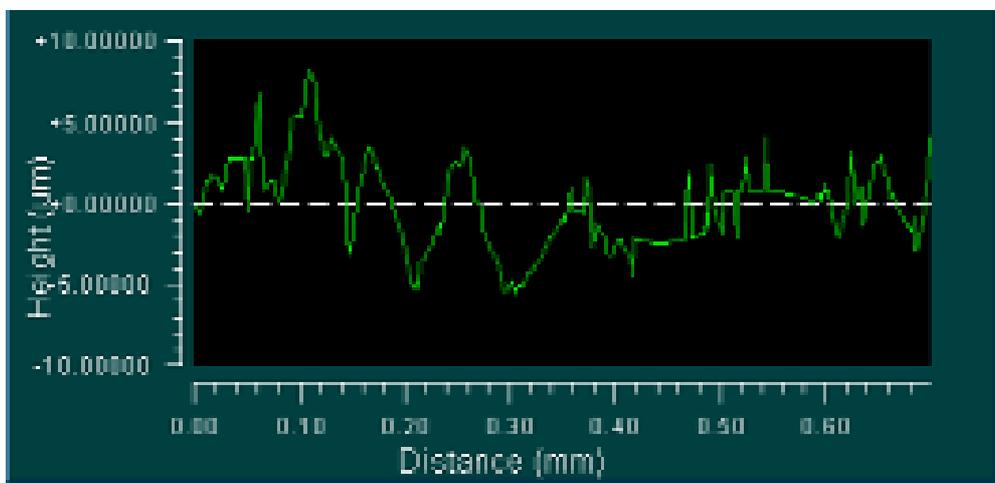


Рис. 3. Диаграмма распределения шероховатости поверхности слоя наплавки композиционных материалов на основе смеси TiAl₃ (55%)+ ГА

Из диаграммы (рис. 3) видно, что средняя шероховатость композиционных материалов на основе смеси $TiAl_3$ (55%) + ГА $Ra = 3,022$ мкм

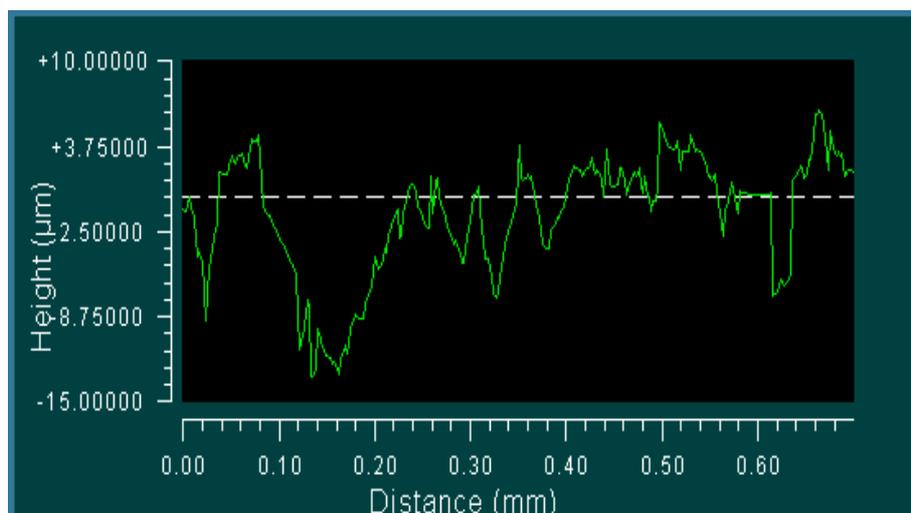


Рис. 4. Диаграмма распределения шероховатости поверхности слоя наплавов композиционных материалов на основе смеси $TiAl_3$ (65%) + ГА

Из диаграммы (рис. 4) видно, что средняя шероховатость композиционных материалов на основе смеси $TiAl_3$ (65%) + ГА $Ra = 3,017$ мкм.

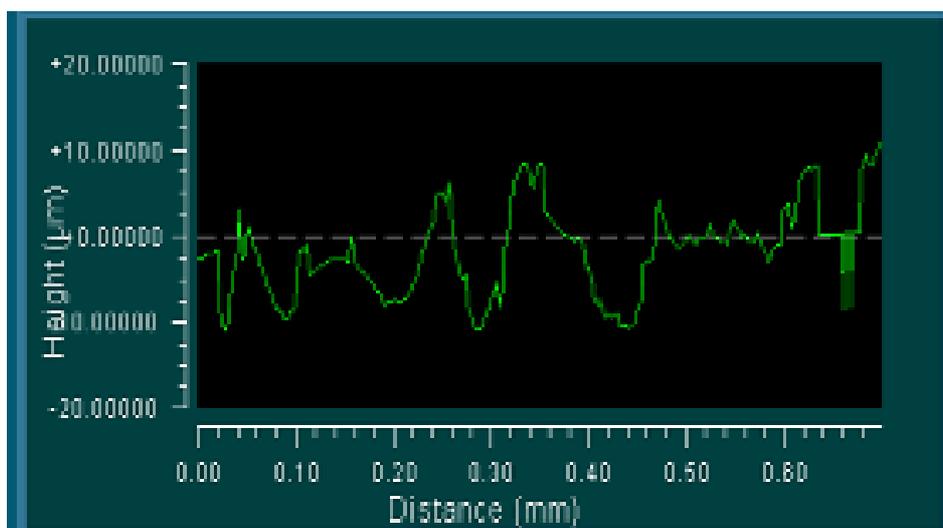


Рис. 5. Диаграмма распределения шероховатости поверхности слоя наплавов композиционных материалов на основе смеси $TiAl_3$ (80%) + ГА

Из диаграммы (рис. 5) видно, что средняя шероховатость композиционных материалов на основе смеси $TiAl_3$ (80%) + ГА $Ra = 3,490$ мкм.

Шероховатость таких покрытий составляет $Ra = 2,628 - 3,490$ мкм по Ra (6 класс). Из диаграммы (рис. 6) видно, что шероховатость (Ra) увеличивается с ростом процентного содержания интерметаллида в механокомпозите состава $TiAl_3 + ГА (Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$.

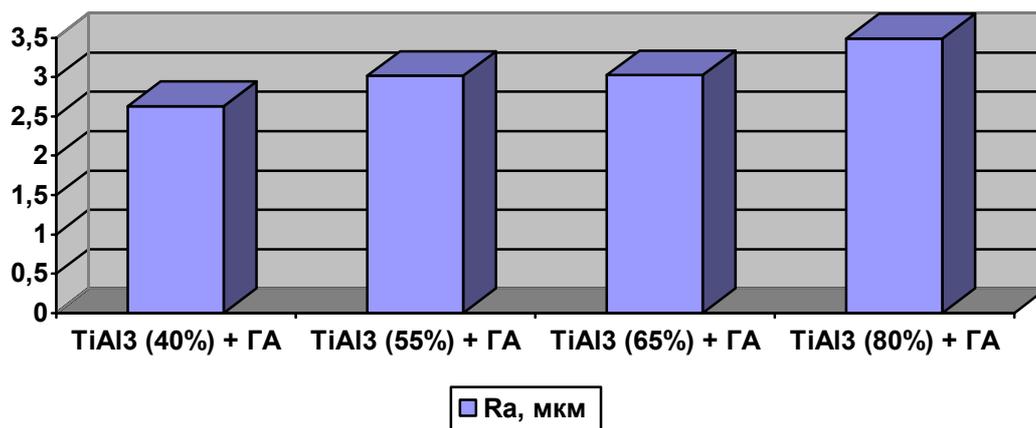


Рис. 6. Диаграмма шероховатости (Ra) в механокомпозите состава TiAl₃+ГА (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)

Биологические свойства покрытий из гидроксилapatита были исследованы в тесте эктопического костеобразования [4]. Исследование реакции тканей на подкожную имплантацию мышам титановых имплантатов с кальций-фосфатными покрытиями показало, что через 1,5 месяца эксперимента не было выявлено признаков воспалительных процессов и инфекционных заражений, что определяет их высокую биологическую совместимость. В результате проведенных исследований было установлено, что все кальций-фосфатные покрытия независимо от их физико-химических свойств индуцируют рост тканевых пластинок со 100 %-ой вероятностью, что свидетельствует об оптимальности их поверхностного рельефа для прикрепления и созревания клеток. Гистологический анализ тканевых срезов выявил формирование костной ткани с костным мозгом, в лакунах которой могут располагаться элементы кроветворной и жировой тканей и соединительной тканей.

Анализ зависимости роста костной ткани от шероховатости покрытия при его одинаковом фазовом составе (β -ТКФ покрытия) показал, что при Ra равном 7,5 мкм, показатели роста костной ткани хуже (эффективность роста кости - 33 %), чем при Ra=2,0 мкм (67 %). В случае рентгеноаморфных покрытий с Ra=2,5-3,5 мкм эффективность роста костной ткани составила 83 %, а в случае использования ГАП- покрытий с шероховатостью 5,5-6,5 мкм эффективность роста костной ткани достигала 100% [5].

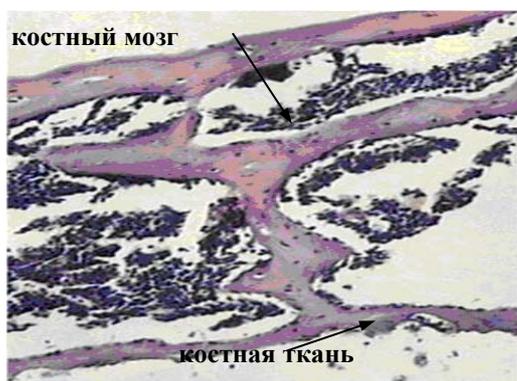


Рис. 6. Гистологическая картина тканевых пластинок, выросших в тесте эктопического остеогенеза, ГАП покрытие, АЛГТУ

Таким образом, на основе полученных данных сделано предположение о том, что мы можем регулировать шероховатость (Ra) напыленной поверхности исходным гранулометрическим составом порошковых смесей чистого гидроксилapatита (ГА), а так же процентным содержанием интерметаллида в механокомпозите TiAl₃+ГА. Достигнув

оптимального рельефа поверхности детонационных покрытий можно добиться роста костной ткани до 100%. Полученные покрытия представляют интерес для использования в медицинской практике в качестве биопокрытий на титановых имплантатах и были использованы при разработке дентальных винтовых внутрикостных имплантатов из наноструктурного титана с кальций-фосфатными покрытиями, которые в настоящее время проходят клинические испытания.

Литература

1. Томас Албректсон, Энн Венеберг. Поверхности стоматологических имплантатов. Обзор литературы. // *Perio IQ*. – 2005. – Вып. 1. – С. 33-43 (часть 1), Вып. 2. – С. 22-49 (ч. 2).
2. Лясников В.Н., Лепилин А.В., Лясникова А.В., Смирнов Д.А. Дентальные имплантаты и плазменное напыление в технологии их производства. – Саратов: СГТУ, 2004. – 192 с.
3. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор // *Физика и химия обработки материалов*. 2000, № 5, с. 28 - 45
4. Sharkeev Yu. P., Legostaeva E. V., Eroshenko A. Yu., Khlusov I. A., Kashin O. A. The structure and physical and mechanical properties of novel biocomposite material «nanostructured titanium–calcium-phosphate coating» // *Composite Interfaces*, 2009 (16) P. 535-546.
5. Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Терлеева О.П., Романенко Е.П., Уваркин П.В., Куляшова К.С., Хлусова М.Ю. Микродуговые кальцийфосфатные биопокрытия на титане и цирконий-ниобиевом сплаве и их физико-химические и биологические свойства // *Мат. научной конф. «Медицинская геномика и протеомика»*, 9-13.09 2009, Новосибирск: ИХБФМ СО РАН, 2009. – С. 84.
6. Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Yakovlev V.I., Uvarkin P.V., Kryazheva E.G. Formation of calcium-phosphate biocoatings by method of detonation gas spraying and its properties. – *Proc. of the second Asian Symposium on Advanced Materials*, 2009 – P.305-308.
7. Шахов В. П., Хлусов И. А., Дамбаев Г. Ц., Зайцев К. В., Егорова А. Б., Шахова С. С., Загребин Л. В., Волгушев С. А. Введение в методы культуры клеток, биоинженерии органов и тканей. – Томск: SST, 2004. – 386 с.

БИОЛОГИЯЛЫҚ КЕЛІСІМДІЛІККЕ $TiAl_3+ГА (Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ ҚҰРАМДЫ МЕХАНОКОМПОЗИТТЕН ЖАСАЛАТЫН ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ ЖАБДЫҚ БЕТІНІҢ РЕЛЬЕФІНІҢ РӨЛІНЕ

**А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.Е. Жакыпова, А.А. Попова, С.С. Демисинова, Ю.П. Шаркеев ,
Е.В. Легостаева , С.В. Терехин**

Тірі жәндіктің сүйегі айырылған немесе сынған жағдайларда қажет имплантанттарда қолданатын титан негізінде жасалған металдың кальций-фосфаттық бетін зерттеу нәтижелері келтірілген.

INFLUENCE OF TOPOGRAPHY OF THE SURFACE OF DETONATING COATINGS MADE OF $TiAl_3+ГА (Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ COMPOSITES ON BIOLOGICAL COMPATIBILITY

**A.A. Sitnikov, V.I. Yakovlev, A.E. Zhakupova, A.A. Popova, S.S. Demisinova, U.P. Sharkeev,
E.V. Legostaeva, S.V. Terehin**

In the paper results on research calcium-phosphatic of coverings on the titanic basis, applied in implants for replacement at loss or destruction of a bone live organism are resulted.