



ДВУХСЛОЙНОЕ БИОКЕРМЕТНОЕ ПОКРЫТИЕ ТИТАН — ГИДРОКСИАПАТИТ

Академик НАН Украины **К. А. ЮЩЕНКО**, **Ю. С. БОРИСОВ**, д-р техн. наук,
С. Г. ВОЙНАРОВИЧ, **А. Н. КИСЛИЦА**, кандидаты техн. наук,
Е. К. КУЗЬМИЧ-ЯНЧУК, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Предложено использование двухслойных биокерметных (титан—гидроксиапатит) покрытий для эндопротезов из сплава титана. Сочетание пористого титана с внешним слоем гидроксиапатита обеспечивает высокую прочность сцепления такого покрытия с поверхностью эндопротезов (24...25 МПа) и последующее активное врастание в него костной ткани. Технология микроплазменного напыления позволяет формировать слой гидроксиапатита с содержанием кристаллической фазы 88...98 %, при этом обеспечивается высокая степень использования этого порошка при напылении (до 90 %), что повышает экономичность процесса.

Ключевые слова: микроплазменное напыление, покрытия медицинского назначения, биосовместимые покрытия, пористый титан, гидроксиапатит, эндопротезирование, тазобедренный сустав

В настоящее время в медицинской практике для эндопротезирования широко используют металлические имплантаты с покрытием из биоактивной керамики, которые характеризуются тройным положительным эффектом: повышенной скоростью формирования костной ткани, возможностью образования связи с костью (остеоинтеграция) и уменьшением образования продуктов коррозии металла. Это позволяет значительно сократить продолжительность вживления эндопротеза, обеспечить надежную связь с костью и увеличить надежность имплантатов. Наиболее часто в качестве биоактивной керамики находят применение керамика на основе фосфата кальция — гидроксиапатит (ГА) либо близкие к нему по составу другие фосфаты кальция [1, 2].

Для нанесения биокерамических покрытий из ГА используют различные методы (магнетронное напыление, электрофоретическое осаждение, золь-гель метод и др.), среди которых находится и плазменное напыление, получившее реальное практическое применение при производстве эндопротезов с покрытием [2–5].

На основании опыта клинического применения эндопротезов с биокерамическими покрытиями выработаны следующие основные требования к качеству таких покрытий: достаточно высокая прочность сцепления с поверхностью эндопротеза (15 МПа и более согласно ISO 13779-2); высокое содержание кристаллической фазы (не менее 70 %); наличие развитой пористости, обеспечивающей врастание костной ткани.

Фазовый состав покрытия (степень кристалличности) в значительной степени влияет на про-

цесс остеоинтеграции. Аморфная фаза ГА имеет более высокую скорость растворения при протекании этого процесса, что сокращает время выздоровления пациента и в то же время снижает надежность фиксации эндопротеза в кости.

Недостатком обычного плазменного напыления является формирование покрытий, содержащих высокую долю аморфной фазы, что обусловлено условиями как нагрева частиц ГА (в связи с необходимостью использования рабочих газов с повышенной теплопроводностью — смеси $Ar+H_2$, $Ar+He$), так и затвердевания их на поверхности основы [6].

В ИЭС им. Е. О. Патона в течение последних лет разработан метод и оборудование для микроплазменного напыления, позволяющий напылять керамические покрытия с помощью ламинарной струи аргоновой плазмы [7]. Невысокая теплопроводность аргона снижает интенсивность нагрева частиц, уменьшая градиент температуры по их сечению, что при напылении ГА покрытий позволяет избежать перегрева расплава ГА и образования токсичных продуктов его разложения (СаО). Невысокие скорости движения частиц ГА в условиях ламинарной струи приводят к формированию покрытий из частиц с меньшей степенью деформации и соответственно меньшей скоростью закалки на основе, что обеспечивает высокое содержание кристаллической фазы (до 95...98 %).

В связи с этим в ИЭС им. Е. О. Патона проведен комплекс работ по разработке составов и технологии нанесения биокерамических покрытий на эндопротезы с помощью микроплазменного напыления [8–10].

Для повышения прочности сцепления покрытия с поверхностью имплантата с костью разработана технология микроплазменного напыления



Рис. 1. Внешний вид установки для микроплазменного напыления МПН-004

на поверхность имплантата двухслойного биокерметного покрытия (Ti+ГА). При этом использована возможность нанесения методом микроплазменного напыления покрытия из титана с регулируемой пористостью с применением варианта проволоочного напыления.

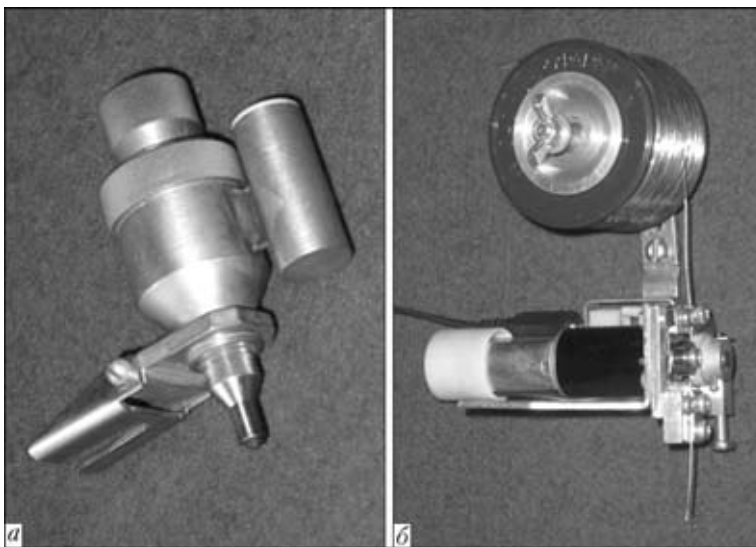


Рис. 2. Внешний вид порошкового дозатора МПД-004 (а) и устройства для подачи проволоки МПП-04 (б)

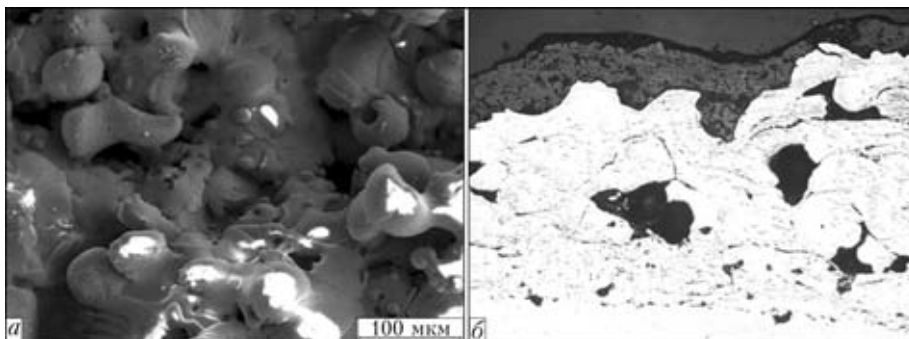


Рис. 3. Внешний вид поверхности (а) и микроструктура ($\times 140$, б) биокерметного покрытия

Для напыления двухслойного биокерметного покрытия применяют установку для микроплазменного напыления МПН-004 (рис. 1), которая включает источник питания с блоком охлаждения, блок управления, плазматрон, а также взаимозаменяемые механизм для подачи проволоки и порошок дозатор МПД-004 (рис. 2).

В качестве напыляемых материалов для нанесения двухслойного биокерметного покрытия применяют титановую проволоку диаметром 0,3 мм марки ВТ-1-00 для нанесения титанового покрытия с развитой пористостью, а для биоактивного верхнего слоя используют порошок ГА, фазовый состав которого представляет собой полностью кристаллический $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с соотношением Са/Р-1,67, производимый ЦНТУ «РАПИД».

Внешний вид поверхности и структура биокерметного покрытия представлены на рис. 3.

Размер затрат на процесс нанесения ГА-покрытия зависит от расхода напыляемого порошка ГА, при этом следует учитывать его высокую стоимость. Проведенные экспериментальные исследования коэффициента использования материала (КИМ) ГА при напылении двухслойного биокерметного покрытия показали, что в случае микроплазменного напыления он в 1,5...2 раза выше, чем при традиционном плазменном напылении.

Так, по литературным данным при плазменном напылении ГА максимальные значения КИМ при напылении на пластину составляют 50...62 %, тогда как при микроплазменном напылении максимальное значение КИМ достигает 90 % [10]. В условиях микроплазменного напыления пятно напыления имеет форму эллипса с соотношением осей 1,1...1,3 и размер 8...15 мм (вместо 30...40 мм при обычном плазменном напылении) в зависимости от параметров процесса напыления. Проведенные расчеты потерь порошка ГА показали, что суммарные потери материала (на отскок, разбрызгивание и потери из-за геометрического фактора) при микроплазменном напылении на имплантаты размером 8...10 мм (стоматологические,



Рис. 4. Примеры изделий с биокерметным покрытием, полученным микроплазменным напылением: *а* — эндопротезы тазобедренного сустава; *б* — металлокерамический имплантат для межтелового спондилодеза; *в* — стоматологический имплантат

межпозвоночные кейджи) составляют 20...40 %, тогда как при традиционном плазменном напылении они достигают 85...90 %.

В результате проведенных исследований установлена количественная зависимость фазового состава покрытия из ГА от таких параметров микроплазменного напыления, как сила тока, расход плазмообразующего газа, дистанция напыления и расход порошка. Так, наиболее существенное влияние на количество фазы кристаллического ГА в покрытии и количество аморфной фазы оказывает дистанция напыления. Количество трикальций-фосфата (β -ТКФ) в покрытии существенно зависит от расхода плазмообразующего газа и дистанции напыления. Таким образом, изменяя параметры микроплазменного напыления (силу тока, расход плазмообразующего газа, дистанцию напыления, расход порошка), можно управлять фазовым составом покрытий из ГА в пределах содержания кристаллической фазы ГА 88...98 %, степенью аморфности от 0 до 7 %, содержанием трикальцийфосфата (степени разложения ГА) от 0 до 6 % и формированием за счет этого ГА покрытия с заданным фазовым составом.

Прочностные свойства двухслойных биокерметных покрытий должны обеспечивать их сохранность и надежное функционирование в организме в течение длительного времени. Согласно стандарту ISO 13779-2 достаточная прочность сцепления покрытия с основой должна быть не менее 15 МПа. При напылении двухслойных биокерметных покрытий с использованием покрытия из титана с развитой пористостью (размер пор 100...150 мкм) обеспечивается прочность сцепления $24,2 \pm 0,85$ МПа.

Токсико-гигиеническая оценка биокерметных покрытий была проведена Институтом химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*. Образцы покрытий согласно норме ISO 10993-2 имплантировали белым крысам. Гистологические исследования тканей вокруг имплантированных покрытий показали, что биокерметные покрытия

из ГА и титана (Ti+ГА) являются нетоксичными, биосовместимыми с живыми тканями, не имеют раздражающего и сенсибилизирующего действия.

В результате проведенных биомедицинских исследований получено заключение о безопасности и биосовместимости эндопротезов с микроплазменным биокерметным покрытием (Ti+ГА). На основе результатов исследований выработаны рекомендации по нанесению биокерметных покрытий методом микроплазменного напыления.

Разработанную технологию микроплазменного напыления применяли для нанесения покрытий на эндопротезы тазобедренного сустава, имплантаты для межтелового спондилодеза [11] и стоматологические имплантаты (рис. 4).

Выводы

1. Микроплазменное напыление биокерамического покрытия из ГА отличается возможностью получения слоев с высокой степенью кристаллическости (88...98 %), которая может управляться путем изменения режима напыления. Малый размер пятна напыления (3...8 мм) обеспечивает существенное снижение (в 2...3 раза) затрат порошка при напылении на имплантаты малых размеров по сравнению с обычным плазменным напылением.

2. Биокерметное двухслойное покрытие (пористый титан+ГА) обеспечивает прочность сцепления с эндопротезом 24...25 МПа и интенсификацию врастания кости в поверхность покрытия.

3. Токсико-гигиеническая экспертиза биокерметных микроплазменных покрытий установила их нетоксичность и биосовместимость с живыми тканями.

4. Биокерметное покрытие (Ti+ГА) и технологию его микроплазменного напыления использовали для нанесения на эндопротезы тазобедренного сустава, стоматологические имплантаты, межпозвоночные кейджи и т. п.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — Киев: Наук. думка, 1998. — 297 с.
2. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Грачевский В. В. Апатиты. — Киев: Академперіодика, 2002. — 414 с.

3. *Калита В. И.* Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах (Обзор) // Физ. и химия обработки материалов. — 2000. — № 5. — С. 28–45.
4. <http://www.biomet.co.uk>.
5. <http://www.stryker.com>.
6. *The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite coatings: a quantitative study / C. Y. Yang, B. C. Wang, E. Chang, B. C. Wu // J. of Materials Sci.: Materials in Medicine.* — 1995. — № 6. — P. 249–257.
7. Пат. 2002076032, В 23 К 10/00 Украина. Плазматрон для напыления покрытий / Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович, О. О. Фомакин, К. А. Ющенко. — Заявл. 19.07.2002; Опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6.
8. *Микроплазменное напыление биокерамических покрытий / Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович, В. Г. Бобрик и др. // Автомат. сварка.* — 2000. — № 12. — С. 63–67.
9. *Исследование биокерамических покрытий, полученных методом микроплазменного напыления / Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович, Н. В. Ульянич и др. // Там же.* — 2002. — № 9. — С. 6–8.
10. *Войнарович С. Г.* Влияние параметров микроплазменного напыления на коэффициент использования материала при напылении биокерамического покрытия // 36. науч. пр. Нац. ун-ту кораблестроения. — 2010. — 433, № 4. — С. 58–61.
11. Пат. 200112870, В 23 К 10/00 Украина. Металлокерамический имплантат для межтелового спондилодезу / О. М. Брехов, С. Л. Єлісєєв, Н. В. Ульянич та ін. — Заявл. 03.12.2001; Опубл. 15.03.2002; Бюл. № 3/2002.

The use of two-layer bio-cermet (titanium-hydroxyapatite) coatings for Ti-alloy endoprostheses is suggested. Combination of a porous Ti-coating with an external hydroxyapatite (HA) layer provides a high strength of adhesion of such coating to the surface of endoprostheses (24...25 MPa) and subsequent active growth of bone tissue into it. The microplasma spraying technology allows formation of HA layer with 88...98 % content of the crystalline phase, thus providing a high degree of utilisation of the HA powder in spraying (up to 90 %) and rise in cost efficiency of the process.

Поступила в редакцию 17.07.2011

Камерный электрошлаковый переплав
эффективный способ выплавки, рафинирования и
легирования металлов и сплавов



В Донецком национальном техническом университете создано оборудование и новая технология выплавки, рафинирования и легирования титана и его сплавов.