

А.А. Ситников, д-р техн. наук, В.И. Яковлев, канд. техн. наук,  
В.Д. Гончаров, канд. техн. наук, А.А. Попова, Барнаул, Россия

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ**

*У роботі досліджені морфологія й формування певного рельєфу поверхні (шорсткості) кальцій-фосфатних покриттів на титанову основу. Встановлено, що є можливість керування шорсткістю напильної поверхні шляхом зміни вихідного гранулометричного складу порошкових сумішей гідроксиапатита кальцію.*

*В работе исследована морфология и формирование определенного рельефа поверхности (шероховатости) кальций-фосфатных покрытий на титановую основу. Установлено, что имеется возможность управления шероховатостью напыленной поверхности путем изменения исходного гранулометрического состава порошковых смесей гидроксиапатита кальция.*

A.A. SITNIKOV, V.I. JAKOVLEV, V.D. GONCHAROV, A.A. POPOVA

RESEARCH OF MORPHOLOGY AND FORMATION OF THE SURFACE RELIEF OF  
DETONATION COVERINGS ON THE BASIS OF CALCIUM HYDROXYAPATITE

*In work the morphology and formation of a certain relief of a surface (roughness) calcium-phosphatic of coverings on a titanic basis is investigated. It is established that there is a possibility of management of a roughness of the raised dust surface by change initial components structure of powder mixes of a hydroxyapatite of calcium.*

Бурное развитие нанотехнологий не обошло стороной и медицинские имплантаты. В настоящее время разработаны методы интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлических материалов, в том числе титана и титановых сплавов. Формирование однородной ультрамелкозернистой структуры и наноструктуры в титане позволило получить материал с высокими механическими свойствами, соответствующими титановым сплавам медицинского назначения. Чистый титан не содержит легирующих вредных для организма элементов. При этом не меняется элементный и фазовый состав и наноструктурный титан может быть успешно применен в медицинской практике. Для остеоинтеграции биологических тканей на поверхность изделий из титана наносят кальцийфосфатные покрытия (аморфные, нанокристаллические и кристаллические), что позволяет придать изделию (имплантату) необходимые эксплуатационные свойства без изменения его природы и структуры.

Основные требования, предъявляемые к биопокрытиям, – улучшенная биосовместимость, пористость, шероховатость, способствующая интеграции с костной тканью, химическая и фазовая стабильность [1, 2].

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 имплантатах, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата с костной тканью.

Морфология покрытий и их шероховатость играют важную роль при формировании покрытий медицинского назначения. Согласно [3-4] оптимальным требованием медиков являются 4-5 класс шероховатости (ГОСТ 2789-73), что позволяет в условиях специфического микроокружения позволяет родоначальным стромальным клеткам дифференцироваться в соединительную и жировую ткани. Известно, что на успех остеоинтеграции также влияет пористая структура, которая способствует интенсивному врастанию костной ткани в поверхность имплантата, что обеспечивает его надежную фиксацию [3-4]. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что на остеоинтеграцию также влияет и фазовый состав покрытий. Наличие резорбируемых кальций-фосфатных соединений инициирует рост костной ткани, что ускоряет процесс остеоинтеграции. Не смотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, каким параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. В связи с чем при разработки новых покрытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава и т.д.). Это позволит выявить влияние указанных параметров разрабатываемых покрытий на биологические их биологические свойства и установить механизмы успешной остеоинтеграции.

Целью данной работы является исследование морфологии и формирования определенного рельефа (шероховатости) путем нанесения кальций-фосфатных покрытий, на основе гидроксиапатита кальция (ГА) на титановую основу методом детонационного напыления. Размер напыляемых частиц биосовместимого материала варьировался в диапазоне фракции 1-10 мкм, 1- 30 мкм, 50-300 мкм.

Для нанесения кальций-фосфатных покрытий использовалась установка детонационно-газового напыления порошковых материалов «Катунь-М». В качестве подложек использовались титановые пластины размером 20×20×3 мм.

Для очистки поверхности титана от различных загрязнений, и создания шероховатой поверхности на первом этапе применялась пескоструйная воздушно-абразивная обработка с использованием пескоструйного аппарата пневматического действия АПС-22. В качестве абразивного материала использовался порошок окиси алюминия  $Al_2O_3$  мелкой (80-125 мкм) и крупной (200-800 мкм) фракций.

Исследования морфологии поверхности после пескоструйной обработки методом растровой электронной микроскопии показали, что поверхность имеет ярковыраженный рельеф (рис 1 а). Глубина впадин рельефа зависит от вида абразивного материала и размера его зерна. При этом в случае использования корундового шлифпорошка шероховатость поверхности титана оказывается следующей:  $Ra < 1$  мкм (7 класс по ГОСТ 2789-73) и  $1,6$  мкм  $< Ra < 2,5$  мкм (6 класс) соответственно. Применение в качестве абразивного материала шлифзерна корунда позволяет повысить шероховатость поверхности до  $Ra > 2,5$  мкм (5 класс), тем самым получить шероховатость соответствующую требованиям медиков.

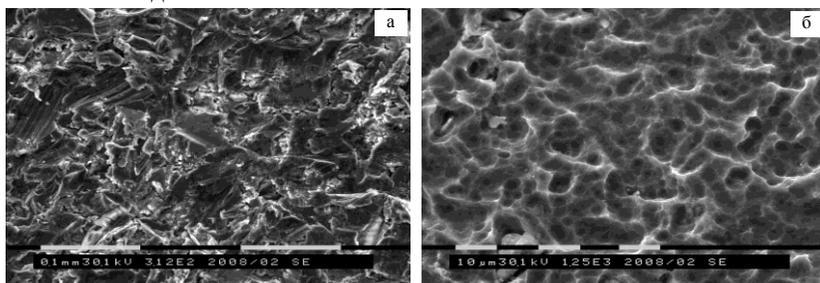


Рисунок 1 – РЭМ- изображения поверхности титана а – после пескоструйной обработки абразивным материалом (корунд), б – после последующего кислотного травления

Следующим этапом обработки поверхности было химическое протравливание в кислотном травителе на основе соляной и серной кислоты, которое позволило очистить поверхность и сформировать высокопористую структуру (30-50%) с размерами пор 2-5 мкм (рис 1 б). После пескоструйной обработки и химического протравливания для очистки поверхности образцы помещались в ультразвуковую мойку Elmasonic 515H.

На рис. 2 приведены типичные РЭМ-изображение покрытия на основе гидроксиапатита, нанесенного детонационно-газовым методом. Видно, что покрытия, имеют ярковыраженный рельеф, характер которого не меняется при проведении предварительной пескоструйной обработки (рис.2 а, б), шероховатость (Ra) составляет 3,5-3,95 мкм при напылении частиц гидроксиапатита мелкой фракции (1-10 мкм). Покрытия состоят из частиц гидроксиапатита (рис.2 в), наблюдаются поры, которые формируются при оплавлении частиц (рис. 2г).

Из практики детонационного напыления известно, что степень пластической деформации частички составляет примерно 1/10 от начального диаметра частицы. Таким образом для частицы диаметром 100 мкм толщина единичного сплэта будет составлять примерно 10 мкм и уровень шероховатости поверхности будет величиной такого же порядка. Следовательно, изменяя дисперсный состав частиц порошка для напыления, мы можем управлять параметром шероховатости.

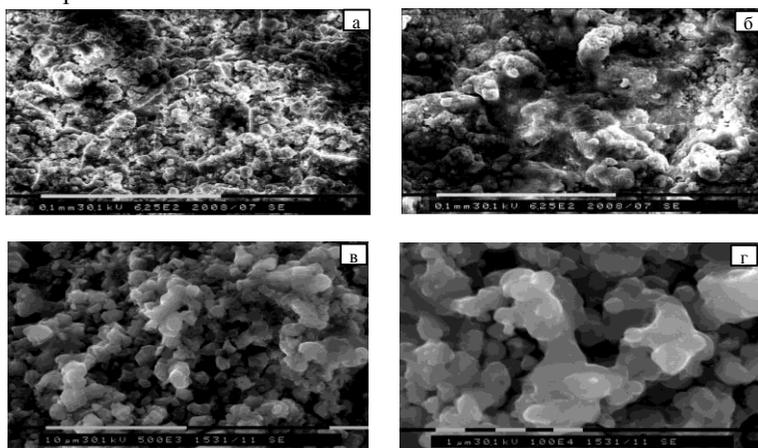


Рисунок 2 – РЭМ-изображение покрытия на основе гидроксиапатита, нанесенного детонационно-газовым методом: а, в – без пескоструйной обработки; б, г – после пескоструйной обработки

Исследования рельефа поверхности покрытий, нанесенных детонационно-газовым методом показало, что он зависит от размера напыляемых частиц. Так при распылении частиц фракции 1-10 мкм шероховатость поверхности покрытий составляет 3,5 мкм по Ra, что соответствует 5 классу шероховатости. При увеличении размера частиц до диапазона 1- 30 мкм наблюдается рост значений шероховатости до 4,72 мкм, а при напылении частиц гидро-

ксиапатита размером 50-300 мкм шероховатость достигает 6, 24 мкм, что соответствует 4 классу.

Таким образом, на основе полученных данных сделан вывод о том, что имеется возможность регулирования шероховатостью напыленной поверхности исходным гранулометрическим составом порошковых смесей гидроксиапатита кальция. Было установлено, что увеличение размера частиц гидроксиапатита до 50-300 мкм приводит к повышению шероховатости до 6,24 мкм. Достигнув оптимального рельефа поверхности детонационных покрытий можно добиться роста костной ткани до 100%.

Предварительная обработка поверхности титановой подложки, включающая пескоструйную обработку и химическое травление, позволяет сформировать высокопористую поверхность (30-45%) с шероховатостью ( $R_a > 2,5$  мкм, 5 класс) подложки, но существенно не влияет на формирование рельефа поверхности детонационных покрытий из гидроксиапатита кальция. В полученных покрытиях наблюдаются поры, которые формируются при оплавлении частиц покрытия.

Полученные покрытия представляют интерес для использования в медицинской практике в качестве биопокрытий на титановых имплантатах, которые в настоящее время проходят клинические испытания.

**Список использованных источников:** 1. Tsui Y. C., Doyle C et al. Plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrates // *Biomaterials*. – 1998. – № 19 – p. 2015-2029. 2. Matsuura T., Hosokawa R. et al. Diverse mechanisms of osteoblast spreading on hydroxyapatite and titanium // *Biomaterials*. – 2000. – № 21 – p. 1121-1127. 3. Тушинский Л.И. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. – М.: Мир, 2004. –384 с. 4. Хлусов И.А., Карлов и др. Остеогенный потенциал мезенхимальных стволовых клеток костного мозга in situ: роль физико-химических свойств искусственных поверхностей // *Клеточные технологии в биологии и медицине*.-2005.-№ 3.-С.164-173.

*Поступила в редколлегию 14.03.2011*

**Bibliography (transliterated):** 1. Tsui Y. C., Doyle C et al. Plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrates // *Biomaterials*. – 1998. – № 19 – p. 2015-2029. 2. Matsuura T., Hosokawa R. et al. Diverse mechanisms of osteoblast spreading on hydroxyapatite and titanium // *Biomaterials*. – 2000. – № 21 – p. 1121-1127. 3. Tushinskij L.I. Metody issledovanija materialov: Struktura, svojstva i processy nanesenija neorganicheskih pokrytij. – М.: Mir, 2004. –384 s. 4. Hlusov I.A., Karlov i dr. Osteogennyj potencial mezenhimal'nyh stvolovyh kletok kostnogo mozga in situ: rol' fiziko-himicheskikh svojstv iskusstvennyh poverhnošej // *Kletochnye tehnologii v biologii i medicine*.-2005.-№ 3.-S.164-173.