

БИОАКТИВНОЕ ПОКРЫТИЕ НА АЛЮМООКСИДОЙ КЕРАМИКЕ

Bioactive glassceramic surface on Al_2O_3 -ceramic with a high adhesion was obtained.

В восстановительной хирургии, ортопедии, стоматологии и других областях медицины находят применение различные неорганические материалы для изготовления имплантатов. Под имплантатом в хирургии понимают устройство, изготовленное из небиологического материала, которое вводят в организм для выполнения определенных функций в течение длительного периода времени. В качестве имплантационных материалов используют металлы и их сплавы, из которых наибольшее распространение получил титан благодаря хорошим физико-механическим свойствам и высокой инертности, оксидная керамика, полимеры, стеклоуглерод, кальцийфосфатная керамика, композиционные материалы. В 70-х годах XX века американский ученый Хенч предложил использовать в медицине стекла и стекло-керамику, содержащие кальций и фосфор [1].

Несмотря на такое многообразие имплантационных материалов, все они в зависимости от характера поведения в организме делятся на резорбируемые, с течением времени полностью рассасывающиеся, биоактивные, обладающие способностью интенсифицировать остеогенез и срастаться с костью, и биоинертные, не образующие непосредственной связи с костью, но из-за низкой скорости растворения являющиеся относительно стабильными в организме.

Типичным представителем инертных материалов является керамика на основе Al_2O_3 . Высокочистая алюмооксидная керамика вот уже более тридцати лет используется в имплантологии чаще всего для изготовления дентальных и бедренных протезов. Особенно широкое распространение получила корундовая керамика для изготовления части бедренного сустава, при этом используется хорошая коррозионная устойчивость, высокая износостойкость и прочность керамики. Имплантат из алюмооксидной керамики чаще всего окружен слоем соединительной ткани, толщина которой зависит от степени его относительного передвижения. Отсутствие соединительной ткани между алюмооксидной керамикой и костью при очень точной фиксации имплантата и с учетом биомеханики в зонах давления хотя и было обнаружено некоторыми учеными, однако образование прочной связи не наблюдалось [2]. Неточная подгонка или неправильное нагружение имплантата приводит к относительному передвижению поверхности раздела кость-имплантат. В этом случае слой соединительной ткани может достигнуть несколько сот микрометров, имплантат быстро расшатывается, что неизменно приводит к его потере.

Прочное сцепление между костью и имплантатом может быть достигнуто при цементации имплантата. Для цементирования применяются так называемые костные цементы, основой их являются различные виды пластмасс, из которых чаще всего используется полиметилметакрилат. Положительный момент использования цементов состоит в том, что такие имплантаты можно вскоре после операции нагружать. Твердение цементов является экзотермическим процессом, в результате чего температура повышается до 60–90 °С. Повышение температуры выше 47 °С уже вызывает некроз тканей. Кроме того, использование цемента из-за его старения снижает срок службы имплантатов, который составляет 5–10 лет. Использование современной техники отвода тепла во время твердения и улучшение свойств используемых цементов позволило продлить срок службы до 12–15 лет [3]. Затем нужна повторная операция, что связано с дополнительным риском.

Для укрепления имплантата предлагается использовать пористую алюмооксидную керамику с размерами пор более 100 мкм для врастания в них костной и соединительной тканей.

Однако пористая керамика имеет более низкие прочностные характеристики, что ограничивает область ее применения. Кроме того, по данным некоторых исследователей, пористая алюмооксидная керамика в физиологическом растворе подвергается сильному старению, снижающему прочность пористых образцов на 35–40% [4]. Старение пористой керамики и последующее уменьшение прочности ставит вопрос относительно успешного долговременного использования пористых имплантатов из алюмооксидной керамики.

Перспективным направлением является получение биоактивных покрытий на инертных материалах с целью сочетать высокие механические свойства одних материалов и биологическую активность и способность срастаться с костью других. Использование такого высокобиоактивного материала, как гидроксипатит, для получения покрытий проблематично из-за различий в коэффициентах термического расширения: $8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ у корундовой керамики и $11,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ у гидроксипатита.

Цель настоящих исследований – получение покрытия на алюмооксидной керамике с использованием биоактивных ситаллизирующихся стекол. Важным положительным моментом получения такого покрытия является близость коэффициентов термического расширения алюмооксидной керамики ($8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и биоситалла ($7,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Для покрытия использовали биоситалл, полученный в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$, который в медицинских исследованиях показал высокую биосовместимость и биоактивные свойства. В эксперименте были использованы пластины из высокочистой алюмооксидной керамики (99,7% Al_2O_3). Покрытие наносили по шликерной технологии, регулируя текучесть шликера. Шликер готовили из стеклопорошка с размером частиц 5–10 мкм и этанола.

Известно, что формирование покрытия является сложным многостадийным процессом, качество которого определяется степенью взаимодействия материалов и диффузионными процессами на границе покрытие–подложка.

Степень и характер такого взаимодействия зависит, прежде всего, от температуры и длительности наплавления, а также от структуры подложки и покрытия. С целью исследования влияния температуры на качество покрытия температуру варьировали от 900 до 1300 °С. Появление жидкой фазы при температурах выше температуры деформации стекла приводит к хорошей смачиваемости и протеканию реакций на поверхности алюмооксидной керамики, что является условием получения качественного покрытия.

По данным рентгенофазового анализа, основными кристаллическими фазами, выделяющимися при тепловой обработке ситаллизирующегося стекла, являются трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ и анортит $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8)$. Причем, с увеличением температуры обжига, начиная с 1000 °С, резко увеличиваются дифракционные максимумы анортита. Взаимодействие стекла с алюмооксидной керамикой приводит к диффузии ионов алюминия из подложки, что стимулирует образование и быстрый рост кристаллов анортита. О диффузионных процессах и взаимодействии покрытия с керамикой можно судить по микрофотографии (рис. 1), на которой представлен элементный анализ ионов алюминия, где отчетливо видно, что слой покрытия, прилегающий к керамике, обогащен ионами алюминия.

Общеизвестно, что кальцийфосфаты являются желательными кристаллическими фазами в покрытии, обладающими сродством к костной ткани и значительно повышающими биосовместимость и биоактивность. Наличие в поверхностном слое кристаллических фаз, близких натуральной кости, должно стимулировать процесс остеогенеза.

При температуре тепловой обработки 950 °С возможно получение трикальцийфосфата и фторапатита в качестве основных кристаллических фаз. При этом продолжительность наплавления, которую варьировали от 15 до 60 мин, также оказывает существенное влияние на качество покрытия и на его фазовый состав. Продолжительности обработки в 15 мин недостаточно для кристаллизации стекла и развития диффузионных процессов. При 60-минутной тепловой обработке из-за увеличения длительности диффузии ионов алюминия увеличивается количество анортита. Оптимальным является время обработки 0,5 ч.

На микрофотографии (рис. 2) видно, что покрытие толщиной 100–150 мкм имеет однородную италловую структуру с небольшим количеством пор размерами до 10 мкм.

Наблюдается хорошее сцепление покрытия с алюмооксидной керамикой, прочность которого составляет $2,1 \text{ N/мм}^2$.

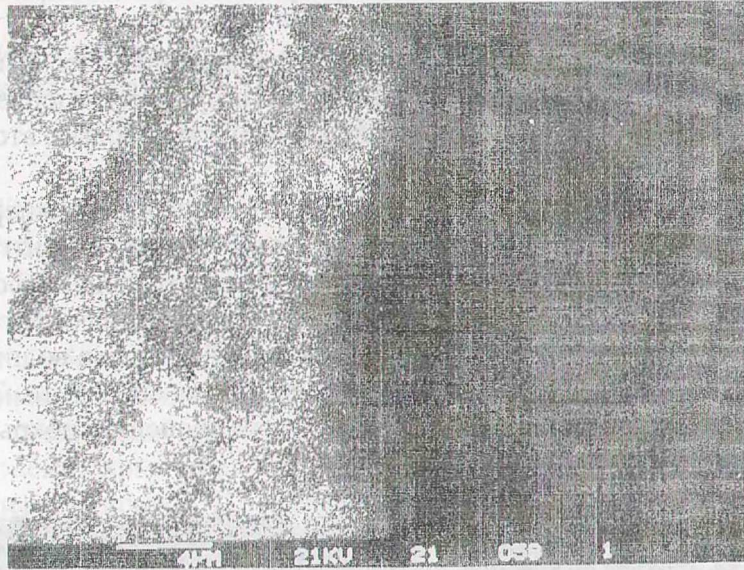


Рис. 1. Элементный анализ ионов алюминия. Температура наплавления $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность $0,5 \text{ ч}$

Проведенные исследования прочности на изгиб показали незначительное снижение прочности образцов алюмооксидной керамики, покрытых биоактивным слоем ($254,5 \text{ N/мм}^2$), по сравнению с не покрытыми образцами ($281,9 \text{ N/мм}^2$). Этот факт можно объяснить тем, что при изгибающей нагрузке трещины возникают в материале с низкой прочностью, т. е. в стеклокерамическом покрытии. В вершине трещины происходит концентрация напряжений, которые ослабляют материал подложки и приводят к возникновению в ней трещин [4].

покрытие керамика

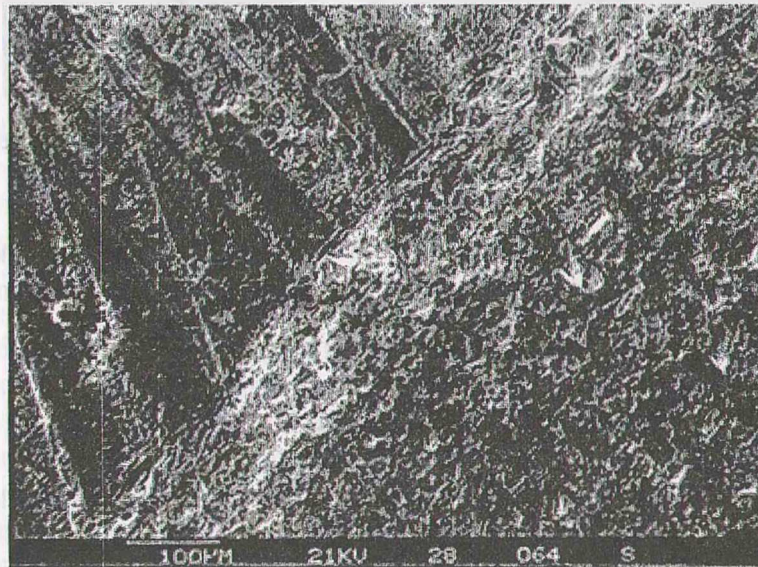


Рис. 2. Биоситалловое покрытие. Температура наплавления $950 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность $0,5 \text{ ч}$

С целью повышения биоактивных свойств покрытия в шликер вводили от 10 до 50% порошка гидроксиапатита фирмы BENKISER-KNAPSACK. Изменяли температуру от 900 до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность обжига. При низких температурах, даже при небольшом коли-

честве гидроксиапатита (10%), нельзя получить качественное покрытие, оно легко скалывается. Это объясняется повышением вязкости расплава в присутствии гидроксиапатита. Только при температурах выше 1200 °С возможно получить покрытие, при этом вводя не более 30% гидроксиапатита.

На микрофотографии покрытия с 30% гидроксиапатита (рис. 3) видно, что в местах контакта гидроксиапатита с керамикой не наблюдается прочного сцепления. Поэтому оптимальным является двухслойное покрытие – первый слой ситалловый, второй – ситалл + гидроксиапатит.

ИК-спектроскопические исследования обработанного при температуре 1200 °С гидроксиапатита показывают отсутствие групп -ОН на спектрах, а рентгенофазовый анализ покрытия указывает на сильное увеличение количества трикальцийфосфата, связанное с разложением гидроксиапатита. Большое количество трикальцийфосфата в покрытии нежелательно, так как, по данным литературы [5], трикальцийфосфат в водных растворах нестабилен и может присоединять воду с образованием гидроксиапатита. Такие превращения происходят с изменением объема и могут привести к разрушению покрытия.



Рис. 3. Биоситалловое покрытие с 30% гидроксиапатита. Температура наплавления 1300 °С, продолжительность 0,5 ч

Таким образом, проведенные исследования позволили получить биоактивное ситалловое покрытие на алюмооксидной керамике с достаточно высокой прочностью сцепления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hench L.L. Biomaterials: A Forecast for the Future // Biomaterials. – 1998. – V. 19. – P. 1419 – 1423.
2. Heimke G., Stock D. Rules Controls the Reactions of Bony Tissue Along Inert Implants, Clinical Applications of Biomaterials // Branemark, John Willey and Sons. – 1982. – P. 37–44.
3. Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее / Е.Е. Строганова, Н.Ю. Михайленко, О.А. Мороз // Стекло-и керамика. – 2003. – № 10. – С. 12–16.
4. Bauer G. Biokeramik als Implantatwerkstoff fuer Humanmedizin: Habilitationsschrift. – Nuernberg. – 1988. – 197 s.
5. K.de-Groot. Die klinische Anwendbarkeit von Calciumphosphatkeramik // ZM Fortbildung. – 1985. – V. 175, № 18. – P. 1938–1940.