

ФИЗИКО-МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА НА ОБРАЗЦИ ОТ ТИТАНОВА КЕРАМИКА ПОКРИТИ СЪС СЪКЛОВЪГЛЕРОД ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В МЕДИЦИНАТА

Анна Петрова, Силвия Симеонова, Тинка Грозданова

*Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките
e-mail: ani@phys.bas.bg*

Ключови думи: Биокерамика, ендопротези, стъкловъглерод.

Резюме: При имплантирането на различни стави в човешкото тяло, като най-целесъобразен е установен модулния принцип за изграждане на ставните протези, позволяващ вариации във вида на използвания материал за отделните компоненти на феморално-ацетабуларната става. Това позволява избор на оптимална комбинация от материали за артикулиращите повърхнини на импланта съобразно специфичните данни на пациента. За изработване на различни видове протези се използват както метални (стоманени и титанови) сплави, така и различни видове керамики. Биоинертните керамики са нетоксични и не предизвикват алергии. Това обеснява голямото им приложение като материали за ортодонни и ставни импланти.

В настоящата работа са изследвани образци от титанова керамика (титанов диоксид и добавки), направени по проект 02-234/17.12.2008 с НФНИ при МОМН.

Анализирани са микро и макроструктурата - повърхност, среден размер на частиците, еластичност, микротвърдост по Викерс, Кнууп и NanoScan за образци, на основата на която са изработени ставни импланти за бъдещо медицинско приложение. Получените резултати са сравнени с характеристиките на други, известни в литературата материали, използвани за различни видове импланти в човешкия организъм.

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS CARBON COATINGS ON THE TITANIUM CERAMICS FOR MEDICAL APPLICATION

Anna Petrova, Silvia Simeonova, Tinka Grozdanova

*Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: ani@phys.bas.bg*

Keywords: Bio-ceramics, orthopedic implants, glass carbon coating.

Abstract: Upon implantation of different joints in the human body, the modular construction principle of the joint prosthesis is most appropriate. This allows optimum combination of materials for the articulating surfaces of the implant according to the patient's specifics. The metal (steel or titanium) alloys are materials used in manufacture of orthopedic and dental implants for humans. The bio-ceramic materials were used initially as alternative of the metal implants. Bio-inert ceramics are non-toxic, non-allergenic and non-carcinogenic materials which explains why these are frequently used as orthopedic and dental implants.

The research carries studies on micro/nanostructural properties of samples, examined in Ministry of Education Project 02-234/17.12.2008.

Optical microscopy and digital camera were used for the purposes of researching the microhardness, microstructures and for identification of flaws and defects. The nanostructure was studied with NanoScan microscope. The results correspond well to those known in the literature.

Въведение

През последните години ендопротезирането е рутинна интервенция при артрозни промени особено в долните крайници, което преди време предизвикваше трайна инвалидизация. Нарасналият брой успешни ортопедични операции за поставяне на феморално-ацетабуларни импланти поставя на първо място въпроса за дълготрайната им употреба. Изследванията на износването на контактните повърхнини на тазобедрените протези

показват, че наред с механичните и трибологични свойства на материалите, един от основните фактори, влияещи върху износването на имплантите, е геометричната точност на импланта - отклонението от сферичност и микротопографията на артикулиращата повърхнина.

Изкуствената става се причислява към групата на медицинските импланти и се нарича още ендопротеза. "Ендо" означава "вътрешен", т.е. ендопротезата е изкуствена част, която замества увреден и неспособен да изпълнява нормалната си функция орган или част на тялото, в случая ставата. Ендопротезата се имплантира дълбоко между мускулите, на мястото на естествената тазобедрена става.

Паралелно на металните сплави (титанова, кобалто-хромова сплав и др.) от 1970 г. започва използването и на керамични материали за изработване на сферичните глави за пълни или частични феморално-ацетабуларни импланти. Като алтернатива на металните сплави се създават различни керамични материали като Al_2O_3 (aluma), ZrO_2 (zirconia), хибридни алумино-циркониеви керамики и др. Една от възможностите за подобряване на качеството и дълготрайността на керамичните, ставните протези е нанасянето на покрития върху артикулиращата повърхност на феморалната глава с цел, подобряване на трибологичните свойства на главата.

Основна цел на настоящите изследвания са подобряване качеството на феморалните глави за ставни протези, чрез разработването на нови материали и покрития на артикулиращите им повърхнини.

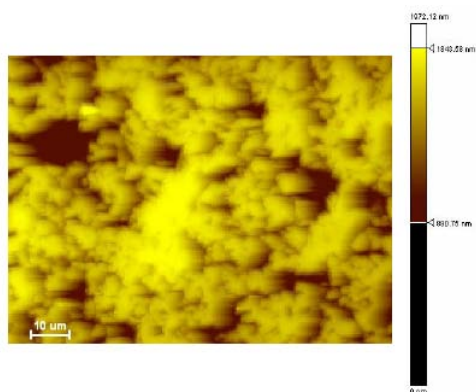
Представените резултати са следствие от съвместната работа на научни групи от Техническия Университет в София и институтите на БАН – ИКИТ, ИМСТЦХ и ИОХЦФ.

Един от керамичните материали, разработван за целите на ендопротезирането е създадената от колектива оригинална, нова, композиционна керамика, на основата на Al_2O_3 – $CaTiO_3$. За подобряване на характеристиките на феморално-ацетабуларни, ставни импланти върху артикулиращите повърхнини на сферичните феморални глави се нанася стъкло-въглеродно покритие.

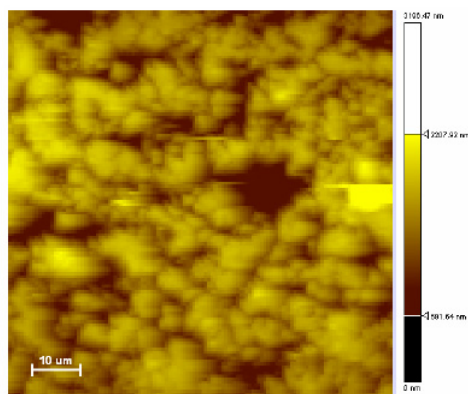
Експерименти и резултати

Първоначално са изработени плоски образци – еталонни и пробни (титанов диоксид и добавки), а по-късно на основата от техните характеристики са изготвени прототипи на сферични глави за ендопротези. Изследвани са физико-механичните свойства на пробните в сравнение с еталонните образци.

На Фигура 1 и Фигура 2 са показани микроструктурата на образците със сканиращ микроскоп NanoScan, работещ на въздух. Главната особеност на NanoScan е използването на биморфна, пиезорезонансна сонда, която сканира повърхността на образеца в контактен режим.



Фигура 1. Микроструктура на еталонен образец



Фигура 2. Микроструктура на пробен образец

В Таблица 1 и Таблица 2 са представени измерената еластичност E и твърдост H на същите образци. Получените стойности и точността на измерванията се смята автоматично от програмата на микроскопа.

Rms = 200 ± 15 nm

Дълбочина, nm	Натоварване, mN	E, GPa	H, GPa
385 (6 %)	50	238 (9 %)	16,5 (11 %)
608 (3 %)	100	156 (9 %)	16,3 (5 %)

Таблица 1. Параметри на еталонен образец

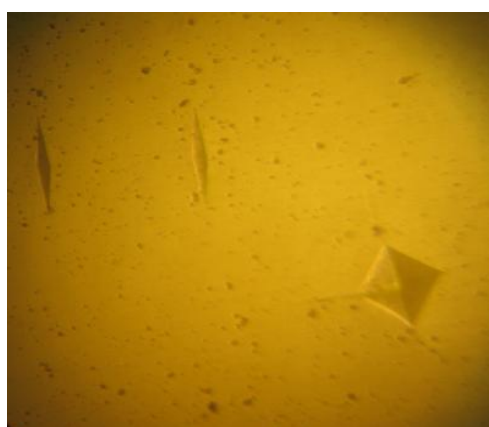
Rms = 260 ± 20 nm

Дълбочина, nm	Натоварване, mN	E, GPa	H, GPa
750 (9 %)	50	185 (17 %)	4,1 (18 %)
865 (10 %)	100	230 (19 %)	6,7 (19 %)

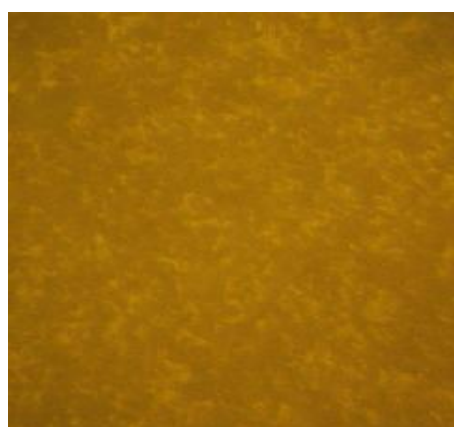
Таблица 2. Параметри на пробен образец

На Фигура 3 и Фигура 4 е показана макроструктурата, наблюдавана с металографски микроскоп Neophot 32, докомплектован с дигитална камера ProgRes C14 JENOPTIK.

За определяне на микротвърдостта е използвана пирамидата на Викерс (четиристенна пирамида с квадратна основа) и пирамидата на Кнууп (удължена пирамида), които се виждат на Фигура 3. По Кнууп измерената твърдост е 1000kg/mm² и 1050kg/mm².



Фигура 3. Макроструктура на пробен образец. Кнууп и Викерс отпечатащи



Фигура 4. Макроструктура на еталонен образец

Пробните образци са с голяма степен на пористост, поради което не може да се измери микротвърдостта. Предполагаме непълна хомогенизация на изходните смеси, дължаща се на различната големина на частиците им.

Направата на нови пробни образци с други състави и режими доведе до същите резултати – голяма пористост, крехкост и чупливост. Това наложи създаването на нова, композиционна биокерамика с използването на наноразмерни, въглеродни добавки и разработване на технология за покриване и уплътняване със слой от стъкловъглерод на детайли от тази керамика.

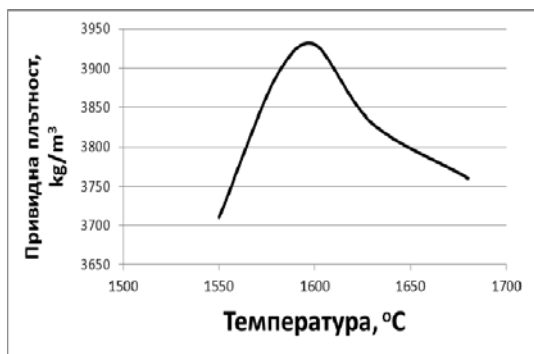
Основните проблеми при материалите, използвани в ендопротезирането, са свързани с тяхната биосъвместимост, съчетана с висока изнosoустойчивост и нисък коефициент на триене. Изследванията на физико-механичните свойства на имплантите се правят с цел, подобряването им за постигане на голяма дълготрайност на използването им в човешкото тяло – повече от 10-15 години.

На основата на резултатите от първия етап на проекта, е разработена технология за получаване и приложение на композиционен, керамичен материал на базата на Al₂O₃-CaTiO₃, импрегниран и покрит с наноразмерен слой стъкловъглерод.

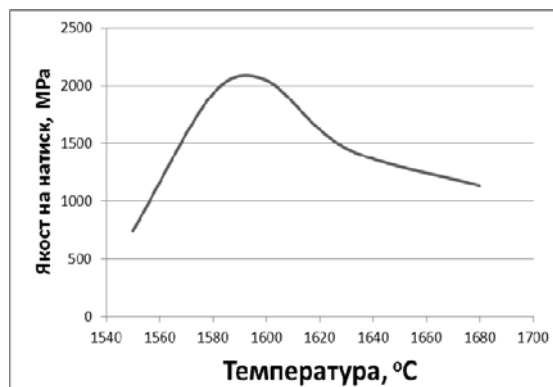
Основната идея при провеждане на изследванията през втория етап на проекта е свързана с използването на керамичен композит, който съчетава добрите, механични качества с възможността да изгражда междинни, карбидни слоеве, служещи за връзка между основата и отлагания, върху повърхността слой от стъкловъглерод.

CaTiO₃ се добавя към микронния Al₂O₃ прах в количество 3, 6 and 9 тегловни %. Образците се изготвят чрез пресоване и спичане при различни температури. Определят се фазовия състав, привидната плътност, якостта на натиск и огъване в зависимост от температурата на спичане. Анализът на резултатите показва, че 3 % е максималното количество от калциев титанат, което трябва да се добавя като спичаща добавка. Прецизирана

е и температурата на спичане (Фигура 5). Максималната плътност 3930 kg/m^3 се постигна при 1600°C .



Фигура 5. Привидна плътност на проби, съдържащи 3 тегл. % CaTiO_3 , спечени при различни температури

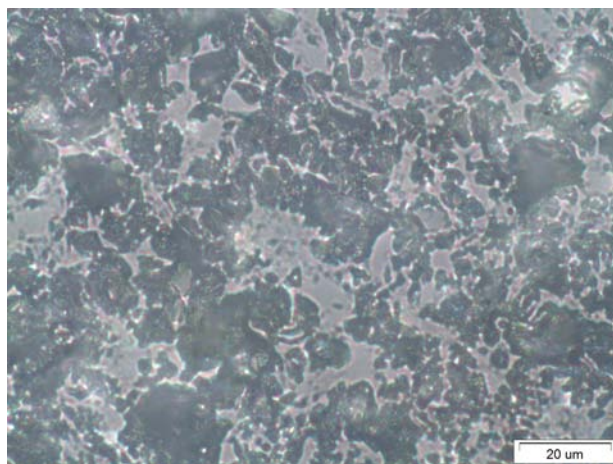


Фигура 6. Якост на натиск на проби, съдържащи 3 тегл. % CaTiO_3 , спечени при различни температури

Подобна зависимост е получена и при определяне якостта на натиск в зависимост от температурата на спичане (Фигура 6).

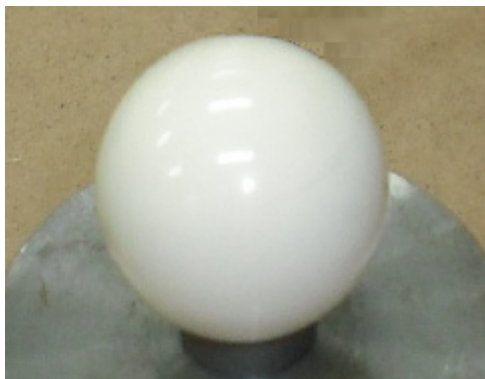
За подобряване на механичните и трибологични качества, а също така и на биологичната съвместимост на керамичните глави за ендопротези, върху серия от прототипи, изготвени от разработения, нов, керамичен материал на основата на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaTiO}_3$ [1], се прилага процедура, състояща се от последователно редуващи се цикли на обработка с въглеродни разтвори $(\text{CnHn})_n$, с цел уплътняване и покриване със стъклообразен въглерод. Отлагането на стъкловъглерод се повтаря неколккратно, до получаване на необходимата дебелина на нанослоя и респективно достигане на желания клас на грапавост на работните повърхности. Тази технологична схема е проверена и приложена върху няколко вида керамични, композиционни състави. [2].

С цел подобряване адхезията на стъкловъглеродния слой към керамичния субстрат, керамичните глави се подлагат на термообработка в инертна среда до температури $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$, при което се постига увеличаване стойността на модулана Юнг на главите. За целта се прилага следния температурен режим: покачване на температурата със скорост $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до достигане на $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$, задържане при тази температура за 60 min, последващо контролирано охлаждане до 1000°C със скорост $10^\circ\text{C}/\text{min}$ в инертна среда и изстиване на главите заедно с пещта до стайна температура. При тази термообработка се образува титанов карбид. На Фигура 7 е представена металографска снимка, направена с оптичен микроскоп OLIMPUS на синтерован, керамичен материал с компоненти Al_2O_3 и CaTiO_3 . Керамичният образец е покрит с въглероден слой за по-добра плътност и биосъвместимост. Ясно се вижда разпределението на бялата фаза (Al_2O_3) на фона на черната матрица, която увеличава площта си при навъглеродяване - постига се ефект на уплътняване.



Фигура 7. Керамичен материал с компоненти Al_2O_3 и CaTiO_3 , покрит със стъкловъглерод

Обработените глави се подлагат на ръчно механично полиране на работната повърхност с диамантена паста с едрина до 1 μm . Химическите остатъци от главите се почистват в ултразвукова вана с трихлоретилен, а след това с чист спирт и се изсушават на въздух.



Фигура 8. Непокрита глава



Фигура 9. Покрита глава

Изработена е серия от прототипи на глави (Фигура 8) за ендопротези от новия композиционен керамичен материал, покрити със стъкловъглерод (Фигура 9), които са подложени на серия от измервания на техните геометрични параметри и гладкостта на работните им повърхности. За всяка глава се изготвя паспорт, съдържащ основни, механични характеристики. Контролът върху класа на грапавост на обработваните керамични глави за ендопротези на различни етапи от прилагане на процедурата по уплътняване и покриване със стъкловъглерод, е извършен в стандартизирана лаборатория в ТУ-София, с уред за измерване на грапавост TESA RUGOSURF 10G [3]. Микротвърдостта и модула на Юнг са измерени в лаборатория ОЛЕМ на Института по механика при БАН, с прибор UNMT: Nano Indentation & Integrated Imaging, AFM, 3D profilometer, optical microscope (CETR-USA) [4]. За изследване промяната в модула на Юнг, в процеса на избраната от нас и описана по-горе технологична схема, са изследвани плоски образци, изготвени от $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaTiO}_3$ субстрат, преди и след подлагане на уплътняване и покриване със стъкловъглерод. Резултатите от измерванията на два образца – без покритие и със покритие, са показани в Таблица 3.

Таблица 3. Резултати за твърдост и модул на Юнг

Проба	H, GPa	E, GPa
Непокрит образец	10,936 \pm 0,235	147,249 \pm 8,019
Покрит образец	9,444 \pm 0,307	266,631 \pm 7,641

Изработването на прототипните глави за ендопротези се реализира технически в производствената база на фирма “Етропал ЕАД” гр. Етрополе.

Заклучение

Разработена и проверена практически е технологична схема за изработването на глави за ендопротези от оригинална нова композиционна керамика. Разработена е технология за покриване на керамичните глави за ендопротези със стъкловъглерод, в резултат на което съществено се подобрява гладкостта на работните повърхности и се удовлетворяват изискванията на стандартите ISO 4287, ISO 21534:2007 и ISO 7206-2:1996. Повишават се механичните свойства на артикулиращите повърхности и здравината на връзката на стъкловъглеродния слой към керамичната основа. Керамичните съединения притежават добри показатели в сравнение с металните сплави, използвани за изработване на ендопротези поради сходство си с костните минерали.

Литература:

1. Teodosiev, D., V. Petkov, R. Valov, J. Georgiev, M. Selecka, S. Stefanov and P. Tzvetkov, Composite Material on Al_2O_3 Basis Coated With Vitreous Carbon for Medical Needs, Powder Metallurgy Progress, vol. 11 (2011), No3–4, 326-329.
2. Jordanova, M., D. Teodosiev and J. Georgiev, Composite ceramic materials based on vitreous carbon as transplantation materials in the human organism – Obtaining and structure, Acta morphologica et antropologica, vol. 6, 2001, pp. 64-69.
3. TESA RUGOSURF 10G Surface roughness gage metrology_surface_rough.pdf (05.06.2012), <http://www.swissinstruments.com/downloads/>
4. http://www.imbm.bas.bg/index.php/bg_BG/olem