УДК 678.026.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Пошивалова Е.Ю., Родионов И.В., Фомин А.А.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», Саратов, e-mail: syusyukinae82@mail.ru

Проведены электрохимические и морфологические исследования микромодифицированных титан-гидроксиапатитовых покрытий внутрикостных имплантатов. Выполнено две серии экспериментов: катодное внедрение серебра в гальваностатическом режиме и катодное внедрение лантана в потенциодинамическом режиме в пористую матрицу титан-гидроксиапатитовых покрытий. Исследованы бестоковые хронопотенциограммы и циклические потенциодинамические кривые модифицированных покрытий. Установлено, что модифицирующие микроэлементы активно внедряются в пористые композиционные покрытия имплантатов, повышая качества их биосовместимости.

Ключевые слова: модифицирующие элементы (лантан, серебро), электрохимическое внедрение, композиционное покрытие, имплантаты, биосовместимость, хронопотенциограммы

ELECTROCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL STUDY OF BIOCOMPOSITE COATINGS ON MEDICAL IMPLANTS

Poshivalova E.Y., Rodionov I.V., Fomin A.A.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: syusyukinae82@mail.ru

Electrochemical and morphological analysis of modified titanium-hydroxyapatite coatings was conducted. There were two series of experiments: silver cathode introduction in a galvanostatic regime, and a lanthanum cathode introduction into the porous matrix of the coating in potentiodynamic regime. At the end of the processes current-free chronopotentiograms and cyclic potentiodynamic curves for modified coatings were measured. It was found that the modifiers actively introduced into porous biocomposite coatings, thus stabilizing their biocompatible qualities.

Keywords: modifying elements (lanthanum, silver), electrochemical introduction, composite coating, implants, biocompatibility, chronopotentiograms

Внутрикостные имплантаты представляют технические изделия, выполняемые из биосовместимых материалов небиологического происхождения и устанавливаемые в специально сформированные костные ложа. Для повышения процента приживляемости имплантатов на их поверхность различными методами наносят биоактивные покрытия на основе кальциймфосфатных керамик, например, гидроксиапатита (ГА) и трикальциймфосфата (ТКФ), а также на основе биоинертных металлооксидных соединений [1-3].

В настоящее время актуальной проблемой современной имплантологии является борьба с отторжением имплантатов, вызванным периимплантитом. Основная причина периимплантита это миграция бактерий полости рта в периимплантную область. Эффективным методом борьбы с этим явлением может быть использование в составе покрытия серебра и лантана – элементов с бактерицидными и бактериостатическими свойствами. Однако их введение в состав биокерамического покрытия требует применения такого технологического метода, который позволит внедрять модифицирующие элементы не только в приповерхностные слои покрытия, но и обеспечивать их распределение в объеме биокерамической матрицы для создания требуемых антимикробных эффектов имплантатов. Наиболее целесообразным и технически эффективным методом модифицирования поверхности является электрохимическое (катодное) внедрение, которое применительно к титан-гидроксиапатитовым (Ti/ГА) и титан-трикальциймфосфатным (Ti/ТКФ) биосовместимым покрытиям практически не изучено.

В связи с эти целью работы является разработка рациональных технологических условий катодного внедрения бактерицидных элементов в биокерамические покрытия медицинских титановых имплантатов и морфологическое исследование модифицированных покрытий.

С учетом изложенного, а также в связи с высокой потребностью населения в качественном устранении дефектов зубных рядов посредством установки имплантатов, тема исследовательской работы является весьма актуальной.

Материалы и методы исследования

Были проведены две серии экспериментов по микромодифицированию поверхностей титановых имплантатов.

В качестве образцов для электрохимических исследований использовали пластины титана ВТ1-00 с размерами 10×10×2 мм, на поверхности которых были сформированы Ti/ТКФ- и Ti/ГА покрытия по запатентованному авторскому способу [4].

Первая серия экспериментов заключалась в модифицировании полученного Ti/ГА-покрытия на титановых электродах лантаном. Модифицирование лантаном осуществлялось по методу катодного внедрения из раствора 0,5 моль/л n-метоксибензоата лантана в диметилформамиде (ДМФ) в течение 1 и 3 часов при плотности катодного тока 0,5 мА/см^2. По окончании процесса модифицирования снимались бестоковые хронопотенциограммы и циклические потенциодинамические кривые (ЦПДК) [1].

Вторая серия экспериментов заключалась в катодном внедрении серебра в те же Ti/ГА-покрытия. Катодное насыщение пор серебром Ti/ГА-покрытий, нанесенных на титановую основу, осуществлялся из водного раствора 0,4 М $AgNO_3$ в гальваностатическом режиме в течение 10 минут при различных плотностях катодного тока (i_k=0.5÷0.2 мА/см^2) и температуре 20°С. Электрохимические измерения производили на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4 в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с титановым вспомогательным противоэлектродом и неводным хлорсеребряным электродом сравнения (н.х.с.э). Бестоковые хронопотенциограммы снимались на электродах до и после катодной поляризации.

Морфологические исследования микро- и наноструктуры полученных покрытий проводились с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) с возможностью проведения энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА). Обработка геометрических параметров проведена с помощью программно-аппаратного комплекса анализа микрообъектов АГПМ-6М.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ бестоковых хронопотенциограмм показал смещение равновесного потенциала исследуемого титанового электрода в более отрицательную область значений после внедрения лантана (табл. 1). При более длительной катодной поляризации влияние лантана, внедрившегося в поры Ti/ГА-покрытия проявляется еще более заметно. При этом потенциал устанавливается достаточно быстро за время приблизительно равное 3 мин.

Таблица 1

Значения равновесного потенциала электрода в зависимости от времени внедрения лантана

Е (б/т) (н.х.с.э), В	-0,04
Е (б/т), (н.х.с.э), В, t= 1 ч	-0,39
Е (б/т), (н.х.с.э), В, t= 3ч	-1,22

Потенциодинамические кривые наиболее наглядно позволяют проанализировать все возможные процессы, протекающие на электродах в исследуемом интервале потенциалов. Наличие пиков и площадок на i-E кривых позволяет оценить предположительный состав продуктов в процессе электрохимических превращений и их устойчивость. Исследования ПДК проводились в электролите внедрения в области потенциалов от – 3 В до +1 В со скоростью линейной развертки потенциала 20 мВ/с [1]. Как видно из зависимостей i-E на катодных кривых внедрения лантана, и на анодных кривых, отражающих процесс его экстракции, наблюдаются четкие пики, свидетельствующие о затруднениях протекания процессов катодного внедрения и анодной экстракции лантана (рис. 1).

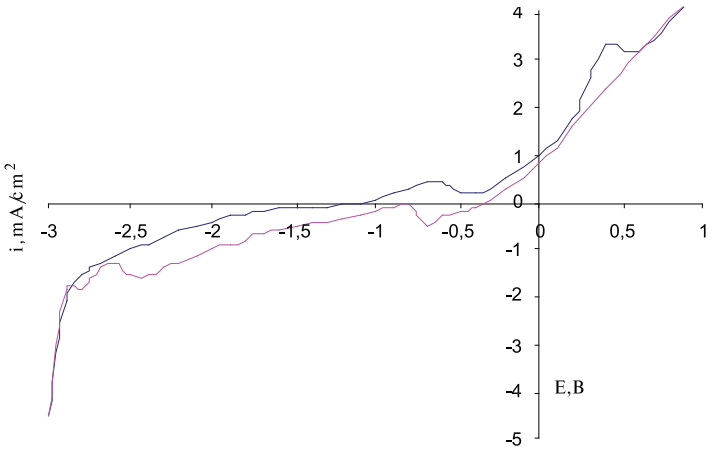

Рис. 1. Потенциодинамические кривые катодного внедрения лантана в Ti/ГА-покрытия титановых образцов

Дальнейшее более глубокое насыщение приводит к увеличению плотности рабочих токов в данном интервале потенциалов (рис. 2), а также, в ряде случаев, то к появлению, то к исчезновению новых пиков и площадок. Такое поведение ЦПДК указывает на образование многофазной системы покрытия нестехиометрического состава.

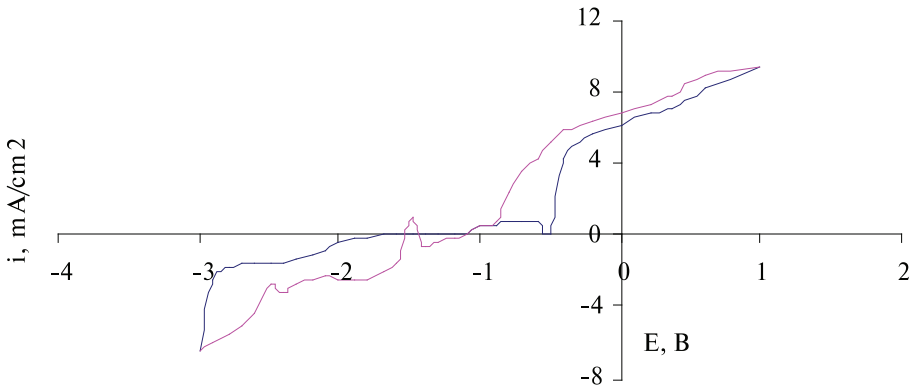

Рис. 2. Потенциодинамические кривые катодного внедрения лантана в Ti/ГА-покрытия при насыщении

На рис. 3 показаны хронопотенциограммы Ti/ГА-покрытий в бестоковом режиме в течении 60 с. Значение бестокового потенциала варьировалось от 0,52 В до 0,535 В.

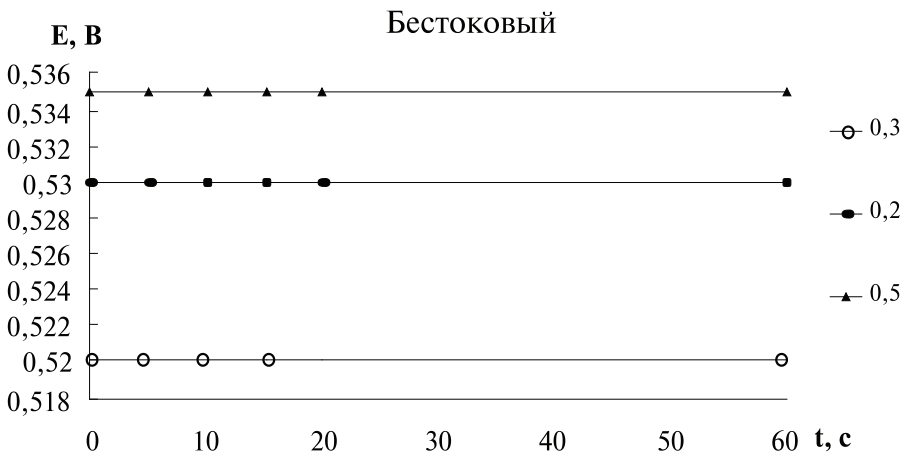

Рис. 3. Хронопотенциограмма Ti/ГА-покрытия в бестоковом режиме в течение 60 с

На рис. 4. представлены E-t кривые для Ti/ГА-покрытий титановых образцов. Анализ E-t кривых Ti/ГА-покрытий при насыщении их серебром носит вполне определенный характер. При этом на значение бестокового потенциала оказывает влияние величина плотности катодного тока. Величина потенциала катодного процесса монотонно смещается в область более отрицательных значений с увеличением величины i_k. Также это прослеживается и при анализе бестоковых хронопотенциограмм. Значения величин потенциалов исследуемых покрытий абсолютно соответствуют значению потенциала чистого серебра.

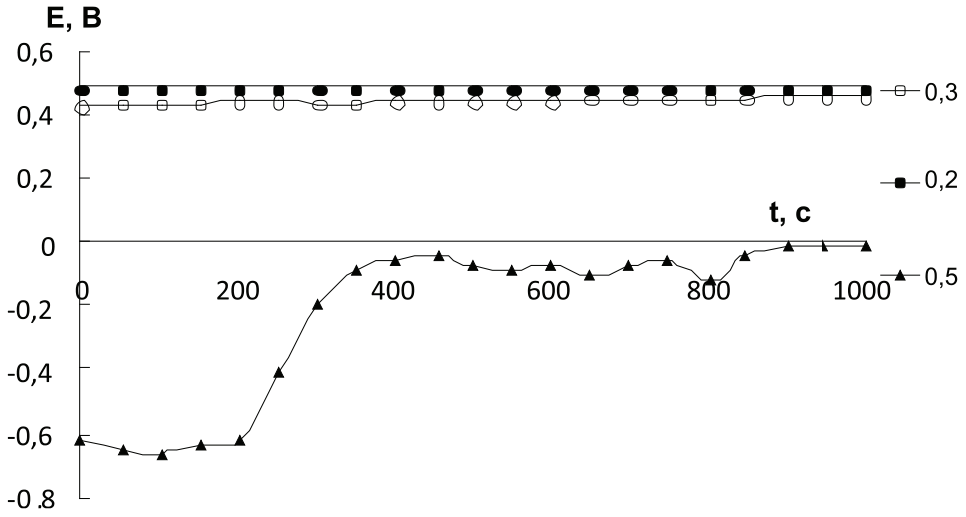

Рис. 4. E-t кривых Ti/ГА-покрытий при насыщении их серебром

Согласно литературным данным [1], восстановление ионов серебра протекает практически с 100 % выходом по току в отсутствии нитрат-ионов. Однако их присутствие снижает выход по току до 80÷90 % вследствие побочных процессов восстановления NO_3^- до аммиака и гидроксиламина. Это позволяет оценить примерное количество серебра, присутствующего в порах исследуемых наноструктурированных покрытий. В табл. 2 приведены значения количества серебра в исследуемых наноструктурированных покрытиях в зависимости от плотности тока внедрения (i_k).

Таблица 2

Количество серебра в зависимости от плотности тока внедрения

i_k, мА/см^2	Содержание серебра, 10^{-3} г
0,2	0,107
0,3	0,167
0,4	0,214
0,5	0,268

На основе анализа полученных результатов электрохимических исследований установлено, что с увеличением плотности тока серебро внедряется в покрытие в больших микроколичествах, а процесс катодного внедрения характеризуется более высокой стабильностью.

Обработка данных РЭМ показала, что все титановые образцы с покрытиями характеризуются гетерогенной микроструктурой. В такой структуре имеются сложно распределенные микрометровые частицы (сплэты) порошка биокерамики, которые адгезионно-прочно соединены с поверхностью титановой основы. Структура отдельных сплэтов характеризуется нанометровыми элементами, распределенными по поверхности со средним размером 40 ± 10 нм, а также единичные агломераты нанозерен с характерным размером от 200 до 500 нм.

ЭДРФА покрытий показал, что кроме основных составных элементов серебросодержащих покрытий O, P и Ca с соответствующим содержанием (40 ± 15) %, (10 ± 4) % и (25 ± 15) %, имеются и включения Ti, Cr, Fe и Ag (рис. 5). Концентрация легирующей добавки серебра в покрытии составляет около 0,5…1,0 % (табл. 3).

Обработка данных РЭМ показала, что все образцы лантансодержащих покрытий характеризуются высокими значениями морфологической гетерогенности, оцениваемой при расчете поверхностной плотности микровыступов покрытий, их среднего диаметра и дисперсии. При большом увеличении выявляются как микрометровые сплэты, так и их отдельные субмикрометровые составляющие. ЭДРФА показал, что исходный состав порошка сохраняется. Характеристическое соотношение Ca/P приближено к ГА, для которого оно составляет 1,67. Анализ полученных данных химического состава показывает, что оплавленные спэты характеризуются сохранением легирующей добавки лантана в количестве 1 %, однако характеристическое отношение Ca/P может изменяться в широком диапазоне от 1,08 до 2,27 (табл. 4).

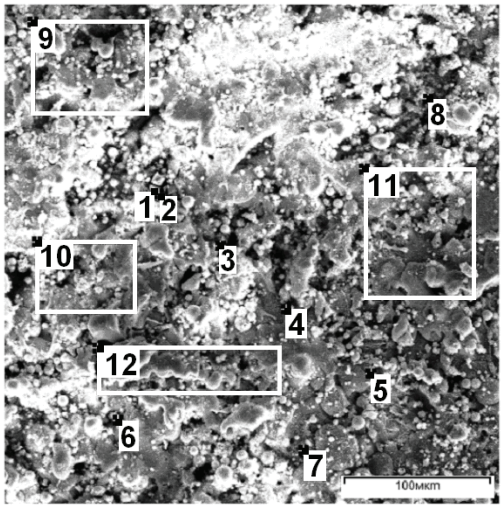

Рис. 5. Области определения химического состава покрытий (см. табл. 3)

Таблица 3

Содержание химических элементов в серебросодержащем покрытии (ат. %)

Спектр	C	O	P	Ca	Ti	Cr	Fe	Ag
1	18.38	40.82	13.21	26.33	1.05	-	-	0.21
2	16.46	42.78	13.14	26.57	0.97	-	-	0.08
3	23.55	23.41	9.77	40.13	2.60	-	-	0.53
4	19.31	55.13	8.30	16.25	-	-	0.69	0.32
5	19.06	54.85	10.23	15.26	-	-	-	0.60
6	37.29	34.03	9.84	17.23	-	-	0.55	1.05
7	27.31	50.63	8.30	10.41	-	0.64	2.11	0.60
8	-	29.62	14.99	38.19	-	4.01	12.4	0.82
9	14.06	53.69	10.59	18.90	-	-	2.36	0.41
10	22.63	47.67	9.93	18.48	-	-	0.91	0.37
11	19.27	45.60	10.49	17.41	0.33	1.45	4.92	0.52
12	36.05	41.80	6.46	11.49	0.65	0.40	2.85	0.31

Таблица 4

Химический состав лантансодержащего покрытия, %

Участок анализа	P	Ca	Ti	La	O	Ca/p
Спектр 1	12,10	27,52	-	1,04	59,34	2,27
Спектр 2	6,01	6,97	18,87	-	68,15	1,16
Спектр 3	6,21	9,08	13,39	-	68,15	1,46
Спектр 4	15,70	20,19	-	1,13	62,98	1,29
Спектр 5	0,37	0,40	31,43	-	67,80	1,08

Частицы порошка, подвергнутые диспергированию, характеризуются сниженной величиной Ca/P, равной 1,08–1,46, и полным отсутствием лантана в своем составе. Следовательно, для обеспечения необходимого содержания лантана в биоактивном композиционном покрытии медицинских металлоизделий необходимо минимизировать воздействие факторов, приводящих к диспергированию, одним из которых считается уменьшение дисперсности наносимого газотермическими методами керамического порошка.

Выводы

Установлено, что с уменьшением дисперсности лантансодержащего порошка (70 мкм) практически полностью

исчезают непроплавленные сплэты, уменьшается количество участков с характеристическим соотношением Ca/P, значительно отличающимся от 1,67, присущим стехиометрическому ГА, а также достигается высокая стабильность этого соотношения (Ca/P ≈ 1,65) в сочетании с антимикробными качествами.

Таким образом, из полученных данных экспериментальных исследований можно заключить, что антибактериальные химические элементы (лантан и серебро) активно внедряются в пористые биокомпозиционные покрытия внутрикостных имплантатов методом катодного модифицирования.

Статья подготовлена при поддержке Гранта РФФИ «а» №13-03-00248 и Гранта Президента РФ № МД-97.2013.8.

Список литературы

1. Пошивалова (Сюсюкина) Е.Ю. Разработка технологии электрохимического и электроплазменного формирования биоактивных композиционных покрытий: Дисс… канд. техн. наук, Саратов, 2008. – 205 с.

2. Родионов И.В. Металлооксидные имплантационные системы в современной медицинской технике // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Т.10, №1, 2013. С. 98-104.

3. Родионов И.В., Фомин А.А. Новые достижения в инженерии поверхности ортопедических имплантационных конструкций // Наноинженерия. №10 (28), 2013. С. 36-40.

4. Патент РФ на изобретение №2417107. Способ нанесения гидроксиапатитового покрытия на имплантаты / Родионов И.В. Опубл. 27.04.2011.