



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS FAKULTETAS

BIOMECHANIKOS KATEDRA

Rima Šadzevičiūtė

IMPLANTŲ DANGŲ STRUKTŪROS TYRIMAS

RESEARCH OF IMPLANTS COATING STRUCTURE

Baigiamasis magistro darbas

Biomechanikos studijų programa, valstybinis kodas 62409T110

Medicininės technikos specializacija

Mechanikos studijų kryptis

Vilnius, 2011

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS FAKULTETAS

BIOMECHANIKOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

(Vardas, pavardė)

(Data)

Rima Šadzevičiūtė

IMPLANTŲ DANGŲ STRUKTŪROS TYRIMAS
RESEARCH OF IMPLANTS COATING STRUCTURE

Baigiamasis magistro darbas

Biomechanikos studijų programa, valstybinis kodas 62409T110

Medicininės technikos specializacija

Mechanikos studijų kryptis

Vadovas Doc. Dr. Andžela Šešok
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Konsultantas Angelika Petrėtienė
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Angelika Petrėtienė
(Parašas)

2011-05-27
(Data)

Konsultantas _____
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Vilnius, 2011

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
BIOMECHANIKOS KATEDRA

Mechanikos inžinerijos studijų kryptis

Biomechanikos studijų programa, valstybinis kodas 62409T110

Medicininės technikos specializacija

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

Julius Griškevičius

(Vardas, pavardė)

2011-05-06

(Data)

BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS

2011-04-18 Nr. 9

Vilnius

Studentui (ei) Rimai Šadzevičiūtei
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: Implantų dangų struktūros tyrimas.

patvirtinta 2009 m. spalio 26 d. dekanų potvarkiu Nr. 296me

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2011 m. birželio 1 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Atlikti implantų medžiagų ir naudojamų implantams dangų mokslinę analizę. Išanalizuoti dangų formavimo ir ilgaamžiškumo tyrimo metodus. Pateikti atliktos mokslo darbų analizės apibendrinimą ir tyrimų pagrindimą. Išanalizuoti kokius metalų lydiniai bei keramika turi geriausias sukibimo su polietilenu savybes. Pateikti eksperimento atlikimo schema. Atlikti dangų ilgaamžiškumo eksperimentinį tyrimą trinties stende. Iširti dangų mikrostruktūrą po trinties bandymų. Apdoroti tyrimo rezultatus ir pateikti grafiškai. Padaryti pranešimą jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“. Pateikti išvadas.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai:

.....
.....
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas

.....
(Parašas)

..... doc. dr. Andžela Šešok
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

.....
(Parašas)

..... Rimai Šadzevičiūtė
(Vardas, pavardė)

2011-04-22
(Data)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Mechanikos fakultetas
Biomechanikos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Biomechanikos** programos baigiamasis darbas

Pavadinimas **Implantų dangų struktūros tyrimas**

Autorius **Rima Šadzevičiūtė**

Vadovas **doc. dr. Andžela Šešok**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjama osteolizės problema, dirbtinio klubo sąnario sudedamosios dalys, medžiagos, naudojamos dirbtinio klubo sąnario gamyboje, ir klubo sąnario tribologija. Pateikta implantų dangų gamybos metodų bei mechaninių savybių nustatymo technologijų analizė. Atlikti eksperimentiniai kobalto+titano oksido, kobalto-chromo-molibdeno, cirkonio ir cirkonio oksido dangų, padengtų ant UHMWPE bandinuko, mikrostruktūros tyrimai prieš ir po trinties bandymų skenuojančio zondo mikroskopu. Išnagrinėjus teorinius ir eksperimentinius implantų dangų struktūros aspektus, pateikiamos baigiamojo darbo išvados.

Darbą sudaro 3 dalys: įvadas, mokslo darbų analizė, teorinis eksperimento pagrindimas, eksperimentas ir jo rezultatų įvertinimas, išvados ir siūlymai, literatūros sąrašas.

Darbo apimtis – 55 p. teksto be priedų, 39 iliustr., 5 lent., 30 bibliografinių šaltinių.

Atskirai pridedami darbo priedai.

Prasminiai žodžiai

Osteolizė, implantas, danga, magnetroninis dulkinimas, skenuojančio zondo mikroskopas.

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Mechanics
Department of Biomechanics

ISBN ISSN
Copies No.
Date-.....-.....

Master Degree Studies **Biomechanics** study programme Master's Thesis

Title **Research of implants coating structure**

Author **Rima Šadzevičiūtė**

Academic supervisor **Assoc Prof Dr Andžela Šešok**

**Thesis
language:**
Lithuanian

Annotation

In the final master work are examined osteolysis, artificial hip joints components, materials and tribology of hip joints. Furthermore, implant coating methods and determination of mechanical properties technologies are discussed. The experimental cobalt+titan oxide, cobalt-chromium-molybdenum, zirconium and zirconium oxide coating micro structure research before and after the friction test have been done using scanning probe microscope. After the analysis of theoretical and experimental aspects of implants coating structure there are delivered the conclusions.

Structure: introduction, the analysis of scientific works, the theoretical rationale of the experiment, experiment and evaluation of results, conclusions, references.

Thesis consist of: 55 p. text without appendixes, 39 pictures, 5 tables, 30 bibliographical entries.

Appendixes included.

Keywords

Osteolysis, implant, coating, magnetron sputtering, scanning probe microscope.

Vilniaus Gedimino technikos universiteto egzaminų
sesijų ir baigiamųjų darbų rengimo bei gynimo
organizavimo tvarkos aprašo 2010–2011 m. m.
6 priedas

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Rima Šadzevičiūtė 20053198

(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)

Mechanikos

(Fakultetas)

Biomechanika MDfm-09

(Studijų programa, akademinė grupė)

**BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)
SĄŽININGUMO DEKLARACIJA**

2011 m. Birželio 1 d.
(Data)

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas (projektas) tema Implantų dangų struktūros
tyrimas

patvirtintas 20 09 m. spalio 26 d. dekanų potvarkiu Nr. 296me, yra
savarankiškai parašytas. Šiame darbe (projekte) pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar
netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Prenkant ir įvertinant medžiagą bei rengiant baigiamąjį darbą (projektą), mane konsultavo
mokslininkai ir specialistai: _____

Mano darbo (projekto) vadovas doc. dr. Andžela Šešok

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą (projektą) nėra. Jokių įstatymų nenumatytų
piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs(-usi).

(Parašas)

(Vardas ir pavardė)

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

LENTELIŲ SĄRAŠAS

IVADAS.....	11
1. MOKSLO DARBŲ ANALIZĖ.....	13
1.1. Medžiagų, naudojamų klubo sąnariui endoprotezuoti, analizė.....	13
1.2. Implantų dangų gamybos metodų analizė.....	26
1.3. Klubo sąnario tribologija.....	32
1.4. Dangų mechaninių savybių nustatymo technologijos.....	36
1.5. Atliktos analizės apibendrinimas, problemos ir tyrimo užduočių formulavimas.....	40
2. TEORINIS EKSPERIMENTO PAGRINDIMAS.....	43
2.1. Eksperimento atlikimo metodika.....	43
3. EKSPERIMENTAS IR JO REZULTATŲ ĮVERTINIMAS.....	47
3.1. Co+TiO ₂ , Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO ₂ dangų, padengtų ant UHMWPE, mikrostruktūros analizė	47
3.2. Co+TiO ₂ , Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO ₂ dangų, padengtų ant UHMWPE, mikrostruktūros analizė po trinties stende atliktų bandymų.....	49
IŠVADOS.....	54
LITERATŪRA.....	55
PRIEDAI.....	57
A priedas. 21Cr-10Ni-2,5Mo ir Ti-6Al-4V lydinių sudėtis bei mechaninės savybės.....	58
B priedas. Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr ir Co-Cr-Mo lydinių sudėtis bei mechaninės savybės....	59
C priedas. Pranešimo 14-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje medžiaga.....	60

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. α -fazės ir χ -fazės 21Cr-10Ni-2,5Mo austenitinio nerūdijančio plieno grūdėlio sienelės vaizdas po 1 h sendinimo 800 °C temperatūroje.....	14
1.2 pav. Mechaninių savybių kitimas didinant 21Cr-10Ni-2,5Mo šalto apdirbimo procentą.....	15
1.3 pav. Kaltinio Ti-6Al-4V lydinio mikrostruktūros įvairovė.....	17
1.4 pav. Co-Cr-Mo lydinio grūdėtumas: (a) lieto Co-Cr-Mo lydinio makrostruktūra; (b) lieto Co-Cr-Mo lydinio mikrostruktūra; (c) PM metodu pagaminto Co-Cr-Mo lydinio mikrostruktūra.....	19
1.5 pav. Skenuojančios elektronų mikrogramos rodo tipiškų keraminių medžiagų mikrostruktūrą: (a) vienfazis α - Al ₂ O ₃ tipo oksidas; (b) magnio oksidu dalinai stabilizuotas cirkonis; (c) vienfaziu itriu stabilizuotas tetragonalinis cirkonis; (d) ZTA dviejų fazių struktūra.....	21
1.6 pav. Transformacijos grūdinimo mechanizmo itriu stabilizuotuose tetragonaliuose cirkonis..	23
1.7 pav. Klubo sąnario protezo kontaktuojančių paviršių variantai.....	24
1.8 pav. Šlaunikaulio implantų variantai: kairėje – keramika-keramika klubo sąnario endoprotezas, o dešinėje – metalas-UHMWPE klubo sąnario endoprotezas.....	25
1.9 pav. Kryžminių jungčių UHMWPE susidarymas.....	26
1.10 pav. Plazminio purškimo schema	28
1.11 pav. Magnetroninio dulkinimo schema.....	28
1.12 pav. Fizikinio garų nusodinimo schema.....	30
1.13 pav. Jonų implantacijos schema.....	31
1.14 pav. Klubo sąnarys ir jo komponentai.....	32
1.15 pav. Dirbtinio klubo sąnario komponentai.....	33
1.16 pav. Smeigės ant disko dėvėjimosi atrankos prietaisais.....	35
1.17 pav. Dviejų tipų klubo sąnario dėvėjimosi stimuliatorių pavyzdžiai: (a) anatominis ir (b) atvirkštinės pozicijos.....	35
1.18 pav. Smeigės ant disko mašina.....	36
1.19 pav. Smeigės ant disko testo schema.....	37
1.20 pav. Calo bandiklio funkcinė schema.....	37
1.21 pav. Nusidėvėjusio sferinio kraterio vaizdas iš viršaus.....	38
1.22 pav. Brėžimo testo atlikimo schema (a) ir trys pagrindiniai brėžimo režimai esant pastovios apkrovai, progresinei apkrovai ir pavienei apkrovai (iš kairės į dešinę) (b).....	39
1.23 pav. Brėžimo bandiklis.....	40
2.1 pav. Polietileno bandinukas, padengtas keturiomis dangomis.....	43
2.2 pav. Eksperimento atlikimo schema.....	44
2.3 pav. 3 šaltinių magnetroninio dulkinimo įrenginys SCM.....	44

2.4 pav. „Dimension 3100“: skiriamoji geba 5 nm.....	45
2.5 pav. Trinties stendas.....	45
2.6 pav. Trinties stendo principinė schema.....	46
3.1 pav. Dangų Co+TiO ₂ (a), Co-Cr-Mo (b) morfologijos nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu.....	47
3.2 pav. Dangų Zr (a), ZrO ₂ (b) morfologijos nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu.....	48
3.3 pav. Dangų Co+TiO ₂ (a), Co-Cr-Mo (b) morfologijos nuotraukos, padarytos po trinties bandymų skenuojančio zondo mikroskopu.....	50
3.4 pav. Dangų Zr (a), ZrO ₂ (b) morfologijos nuotraukos, padarytos po trinties bandymų skenuojančio zondo mikroskopu.....	51
3.5 pav. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės prieš trinties bandymus.....	53
3.6 pav. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės po trinties bandymų.....	53

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Kaltinio Ti-6Al-4V lydinio mechaninės savybės.....	17
1.2 lentelė. Lietinio Ti-6Al-4V lydinio mechaninės savybės.....	18
1.3 lentelė. Tipiškos Co-Cr-Mo lydinių, pagamintų liejimo, karšto šampavimo ir PM būdais, mechaninės savybės.....	20
3.1 lentelė. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės, nm.....	49
3.2 lentelė. Po trinties bandymų likusių dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės, nm.....	52

IVADAS

Tyrimo objektas

Norint atskleisti implantams naudojamų medžiagų dėvėjimosi ypatybes, vien tik klasikinių implantų gamyboje naudojamų medžiagų kombinacijų nepakanka. Magistro darbo objektas – dangų, naudojamų aukštos molekulinės masės polietilenui (UHMWPE) padengti, dėvėjimosi ir mikrostruktūros analizė.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – atlikti medicininės paskirties aukštos molekulinės masės polietileno (*Chirulen* (ISO5834-2, *POLY Hi Solidur MediTECH* firmos) padengimus kitomis medžiagomis (cirkoniu, cirkonio oksidu, titano oksidu ir kobalto-chromo-molibdeno lydinio), atlikti trinties bandymus trinties stende, patikrinti skenuojančio zondo mikroskopu dangų mikrostruktūrą po dangų padengimo ir po trinties bandymų bei nustatyti, kuri danga išsilaikė geriau po 5000 darbo ciklų.

Darbo uždaviniai yra šie:

- Išanalizuoti, kokie metalų lydiniai bei keramika turi geriausias sukibimo su polietilenu savybes.
- Sudaryti eksperimento atlikimo metodiką (dangų padengimą ant polietileno naudojant magnetroninio dulkinimo metodą).
- Atlikti tyrimus trinties stende.
- Nustatyti, kuri danga išsilaikė geriau po 5000 darbo ciklų.

Temos naujumas ir aktualumas

Dirbtinio klubo sąnario komponentų gamybai naudojama daugybė įvairių medžiagų: metalai ir jų lydiniai (titanas ir jo oksidas, nerūdijantis plienas, kobalto chromo molibdeno lydinys ir kt.), keramika (aliuminio oksidas, cirkonio oksidas ir t. t.) bei polimerinės medžiagos (UHMWPE). Gūžduobės įdėklas, gaminamas iš UHMWPE, greitai nusidėvi. Nusidėvėjusios polietileno dalelės patenka į organizmą ir sukelia nepageidaujamą audinių reakciją – osteolizę. Dėl to tenka pacientui atlikti revizinę klubo sąnario endoprotezavimo operaciją. Tam, kad būtų sumažinta revizinės operacijos tikimybė ir padidintas dirbtinio klubo sąnario komponentų ilgaamžiškumas, UHMWPE padengiamas $\text{Co}+\text{TiO}_2$, Co-Cr-Mo , Zr ir ZrO_2 dangomis, kurių storiai vienodi ir yra lygūs – $2\text{ }\mu\text{m}$. UHMWPE dengiamas tam, kad pagerėtų jo mechaninės savybės, ilgaamžiškumas, sumažėtų nusidėvėjimas ir tuo pačiu nuolaužų kiekis, dėl kurio vyksta dirbtinio klubo sąnario atmetimo reakcija.

Tyrimo metodai

Dangų formavimo metodas – magnetroninis dulkinimas. Šis metodas pasirinktas todėl, kad padengimas vyksta 70 °C temperatūroje. Dėl to polietileno savybės nesikeičia (jo lydymosi temperatūra nuo 144 °C iki 152 °C). Po padengimo atliekama dangų mikrostruktūros analizė skenuojančio zondo mikroskopu *Dimension 3100*. Supaprastinti dangų dėvėjimosi tyrimai atliekami trinties stende, tepimui naudojant 15 % polivinilpirolidoną. Atlikus dėvėjimosi tyrimus dangų mikrostruktūra vėl tiriama skenuojančio zondo mikroskopu. Galiausiai atliekama gautų rezultatų analizė.

Darbo aprobacija – darbo rezultatai buvo aprobuoti 14-joje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „**Mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba**“, įvykusioje Vilniuje 2011 m. balandžio 23 d. Pateiktas straipsnis: A. Šešok, R. Šadzevičiūtė. Implantų dangų struktūros tyrimas. Mokslas – Lietuvos ateitis. Vilnius, 2011, 4 psl.

1. MOKSLO DARBŲ ANALIZĖ

1.1. Medžiagų, naudojamų klubo sąnariui endoprotezuoti, analizė

Medžiagų, naudojamų dirbtiniams sąnariams gaminti, įvairovė yra labai didelė. Jų pasirinkimas priklauso nuo to, kokį sąnarį reikia pakeisti ir nuo to, kaip sąnarys turi funkcionuoti. Pavyzdžiui, klubo sąnarys turi būti tvirtas ir turi sugebėti atlaikyti žmogaus kūno svorį, kelio sąnarys turi būti lankstus, stiprus, o pirštų sąnariai turi gebėti lengvai lankstytis. Apskritai sąnarį sudarantys komponentai turi būti patvarūs, lankstūs ir neturi sukelti žmogaus imuninės sistemos reakcijos.

Vienos klubo ir kelio sąnario dalys yra gaminamos iš metalų ir jų lydinų, o kitos struktūros iš stipraus, ilgaamžio plastiko polietileno arba specialios rūšies keramikos. Keraminiai implantai turi lygų paviršių, kuris sumažina trintį ir nusidėvėjimą. Tačiau keramika yra trapi ir nepakankamai lanksti. Dažniausiai metalinės klubo ar kelio sąnario dalys yra padengiamos keramika, todėl padidėja šių endoprotezų galiojimo laikas nuo 20 m. iki 25 m. Kitas šių implantų privalumas yra tas, kad žmonės, kurie yra alergiški metalams, gali juos dėvėti.

P. A. Dearnley Leeds universiteto lektoriaus straipsnyje „A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements“ publikuoto Proceedings/Institution of Mechanical Engineers VOL 213 Part H žurnale 2000 metais pateikiami tokie pagrindiniai metalai ir jų lydiniai, naudojami klubo sąnariui endoprotezuoti, yra:

- austenitinis nerūdijantis plienas;
- titanas ir jo lydiniai;
- kobalto lydiniai.

Metalinius sąnario endoprotezo komponentus sieja daug bendrų bruožų:

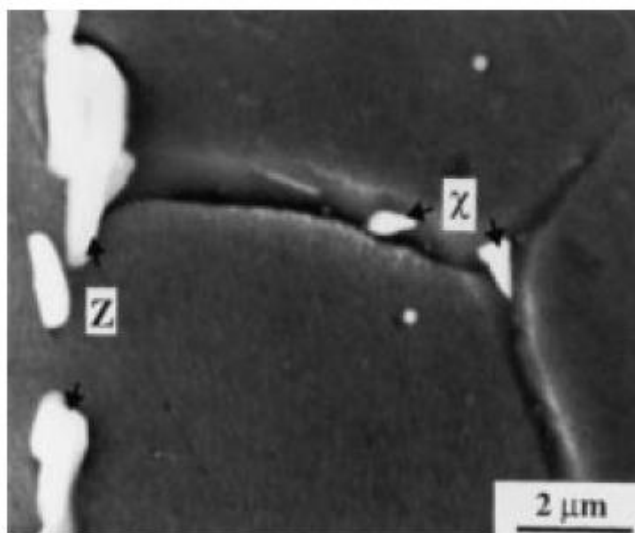
- biosuderinamumas (mažas toksiškumas);
- aukštas atsparumas korozijai;
- didelis statinis atsparumas;
- didelis atsparumas nuovargiui;
- mechaninis atsparumas smūgiams.

Anksčiau (1965 m. – 1970 m.) visam klubo sąnario pakeitimui buvo naudojami šlaunikaulio komponentai, pagaminti iš 18–10 austenitinio nerūdijančio plieno (tuo metu žinomi kaip EN58J) [3]. 1971 m. liepą buvo pristatytas 316LVM dvigubame vakuume perlydytas 18Cr-10Ni nerūdijantis plienas. Jo atsparumas korazijai buvo geresnis nei nerūdijančio plieno EN58J. Vėliau buvo atrastas azoto prisotintas 21Cr-10Ni-2,5Mo austenitinis nerūdijantis plienas, kuris ir dabar yra plačiai naudojamas. Po šalto apdirbimo jis atskleidė geresnį statinį atsparumą bei atsparumą

nuovargiui nei prieš tai minėti lydiniai. Be to, jo atsparumas korozijai ir korozijos atsparumas nuovargiui yra žymiai didesni. Šį nerūdijantį plieną naudoja daugelis endoprotezų gamintojų, tokių kaip „Sulzer“, „Endotec“, „Howmedica“, 3M ir „Corin“.

Daug azoto prisotinto 21Cr-10Ni-2,5Mo austenitinio nerūdijančio plieno sudėtis pateikta 1 lentelėje (1 priedas).

Šis lydinys gaminamas naudojant elektrošlako perlydymo technologiją. Taip sumažinama nepageidautinų metalinių intarpų tikimybė. Pagal F1586-95 ir ISO 5832-9:1992 (E) standartus kaltinio austenitinio nerūdijančio plieno grūdelių dydis turi būti mažesnis nei atitinkamai ASTM standarto mikrogrūdėtumo dydis 5 (64 μm) ir ISO 643 standarto grūdėtumo dydis 4. Abu standartai reikalauja, kad lydinyje nebūtų δ -ferito. Mikrostruktūrą sudaro austenito grūdeliai, kurie po šalto arba šilto apdirbimo yra ištįsę medžiagos apdirbimo kryptimi. Struktūros viduje esantys disperguoti austenito grūdeliai sudaro mažą kiekį pirminės intersitinės fazės, žinomos kaip „z-fazė“ (1.1. pav.).



1.1 pav. z-fazės ir χ -fazės 21Cr-10Ni-2,5Mo austenitinio nerūdijančio plieno grūdelio sienelės vaizdas po 1 h sendinimo 800 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje [15]

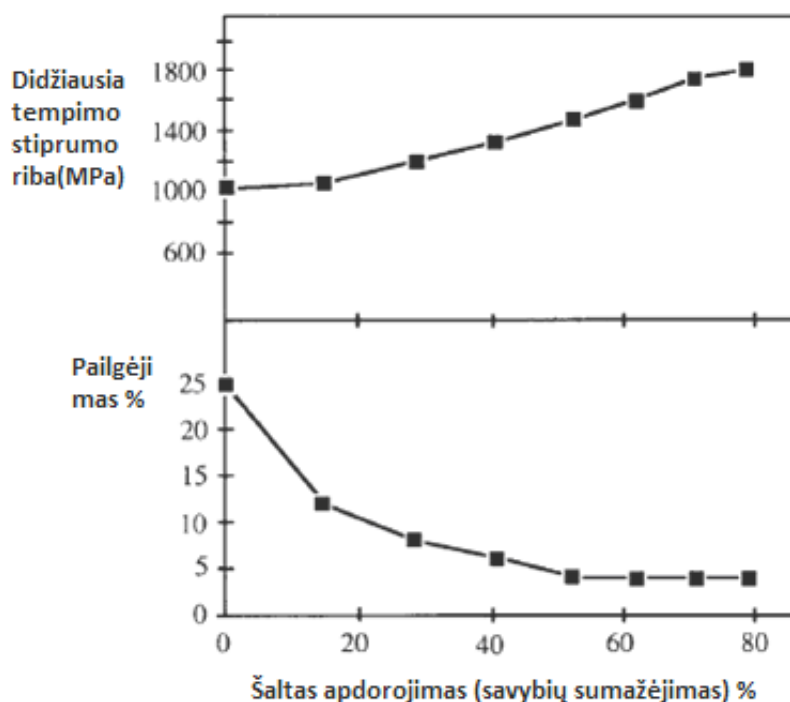
Z-fazė lydinyje gali būti rasta grupėmis arba sancaupomis, kurios randasi krašto apdorojimo kryptimi. Ją sunku pašalinti lydinyje. Tačiau ši fazė nekenkia lydinio mechaninėms savybėms ir atsparumui korozijai.

Yra įprasta vykdyti atkaitinimo operaciją ant karštų valcavimo ruošinių esant 1100 – 1150 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir aušinant vandeniu. Tai neleidžia formuotis χ -fazei, kuri nusėda prie austenitinio grūdelio sienelės (1.1 pav.) maždaug 800 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir sumažina patvarumą lūžiams. Manoma, kad χ -fazė vėliau pereina į s-fazę, kuri daro tokią pačią įtaką lydiniai kaip ir χ -fazė.

Minimalios grūdinto kaltinio austenitinio nerūdijančio plieno iki 80 mm ruošinio mechaninės savybės pagal ISO, BS ir ASTM standartus pateiktos 2 lentelėje (1priedas).

ASTM F1586-95 standartas klasifikuoja šaltai apdorotos medžiagos savybes į dvi grupes: vidutinio kietumo ir kietas. Nepaisant to, tik tempimo savybės yra naudojamos klasifikavimui.

Šlaunikaulio komponentai yra gaminami šaltai ar šiltai apdorojant medžiagą. Tai labai padidina tempimą ir atsparumą nuovargiui, bet tuo pačiu sumažina plastiškumą. Šis poveikis pavaizduotas 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Mechaninių savybių kitimas didinant 21Cr-10Ni-2,5Mo šalto apdirbimo procentą [15]

Titanas (Ti) šiandien yra pirmo pasirinkimo medžiaga gaminant implantus. Titanas yra labai chemiškai aktyvus elementas. Kontaktuojamas su aplinka, kurioje yra deguonies (oras, biologiniai skysčiai) jo paviršius oksiduojasi mažiau nei per 1/1000 s. Susidaręs 5 – 10 nm storio titano oksido (TiO_2) sluoksnis apsaugo giliau esantį metalą nuo tolesnės korozijos. Titano oksidas turi tris kristalines formas (brukitas, anatazas, rutilas). Jis yra chemiškai inertiškas (nereaguoja su daugeliu rūgščių, šarmų, druskų ir organinių junginių), netirpus ir netoksiškas, todėl biologiškai suderinamas. Šios TiO_2 savybės užtikrina titano ir jo lydinių tinkamumą implantacijai. Gaminant implantus, titano oksido sluoksnis dirbtinai formuojamas chemiškai pagyvuojuojant ar anoduojant implantus elektrocheminio proceso metu. Oksido sluoksnis organizmo terpėje kinta priklausomai nuo esamų sąlygų (pH, elektros potencialo ir kt.). Techninio titano, naudojamo medicinos pramonėje, sudėtyje paprastai yra 0,5 % deguonies, vandenilio, azoto, anglies priemaišų. Nuo priemaišų kiekio žymiai priklauso lydinio mechaninės ir biologinės savybės. Yra gaminamas 7 grynumo laipsnių titanas.

Titanas yra palyginti lengvas ($4,5 \text{ g/cm}^3$), mažai laidus šilumai, plastiškas metalas (2 kartus plastiškesnis už nerūdijantį plieną ar Co-Cr), todėl implanto konstrukcija yra labai svarbi tinkamam krūvio pasiskirstymui ir atsparumui kramtymo jėgoms. Siekiant padidinti implantų tvirtumą ir plastiškumą naudojami lydiniai, pvz., Ti-4Al-V, Ti-13Zr-13Nb dėl biosuderinamumo padengiami grynu titanu ar kitokia paviršiaus danga [18].

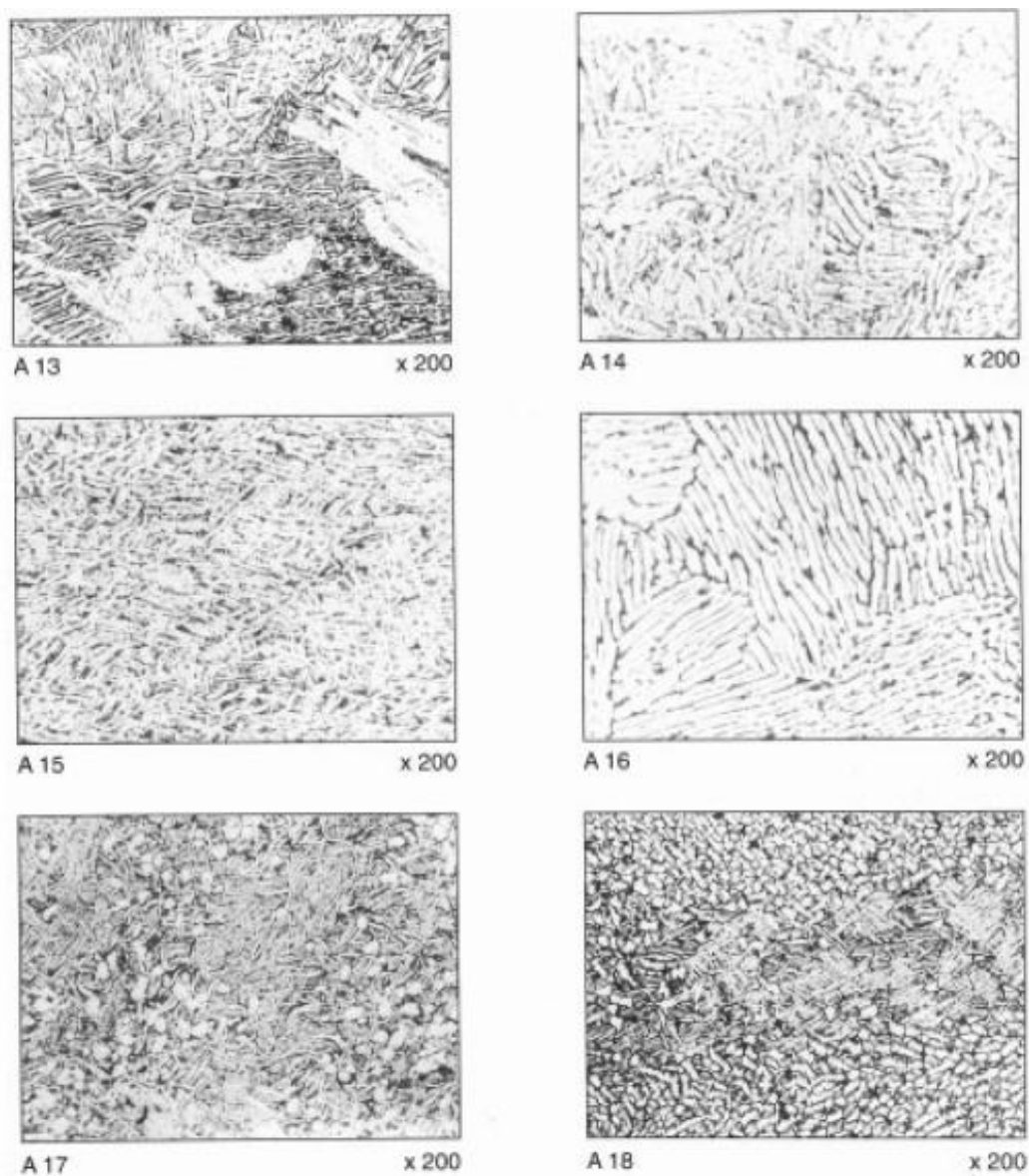
Nepaisant didelio atsparumo korozijai ir mažo toksiškumo titanas į aplinką išskiria nedidelį kiekį jonų. Siekiant pagerinti pirminę fiksaciją ir pagreitinti integraciją, implantų paviršius yra papildomai modifikuojamas arba dengiamas įvairiomis dangomis.

Ti-6Al-4V lydinio sudėtis, nustatyta pagal Didžiosios Britanijos ir Amerikos standartus, pateikta 3 lentelėje (1 priedas) [15]. Ši lentelė nurodo leidžiamus legiravimo elementų kiekius. ASTM F1472-93 ir BS 7252: 3 dalis: 1990 standartai turi beveik identiškus reikalavimus, išskyrus tai, kad pirmajame standarte yra nurodytas didžiausias leistinas itrio kiekis procentais (0,005 %). Svarbu tai, kad lydinys turi būti lydomas tiek kartų, kol bus pasiektas pakankamas švarumas. Inertiniai elementai, tokie kaip deguonis, azotas ir vandenilis kelia susirūpinimą, nes jie lemia plastiškumą ir atsparumą nuovargiui. Todėl tarpiniai Ti-6Al-4V lydinio variantai irgi yra gaminami ir jų sudėtis aprašoma ASTM F136-96 standarte (3 lentelė, 1 priedas).

Mikrostruktūros reikalavimai kaltiniam Ti-6Al-4V lydiniiui ir nelegiruotam Ti pagal BS 7254: 6 dalies 6.1 skyrių: 1990 yra tokie pat kaip ir ASTM E112 standarto. Grūdelių dydis neturėtų būti stambesni nei 5 mikrogrūdelių dydis ($64 \mu\text{m}$). Oksido sluoksnis ir alfa apvalkalas turi būti pašalinti nuo lydinio paviršiaus. Alfa apvalkalas – tai paviršiaus zona, praturtinta deguonimi (paprastai), susiformavusi dėl aukštesnės temperatūros kontakto su oru. Alfa apvalkalas yra kietas ir trapus ir gali pabloginti lydinio mechanines savybes. Paprastai plačią mikrostruktūrinę morfologiją pateikia BS 7252:3 dalis:1990 standartas. Keletas pavyzdžių pateikti 1.3 paveiksle.

Pagrindiniai lieto Ti-6Al-4V lydinio sudėties apribojimai pateikti 4 lentelėje (1 priedas). Titano lydinių liejimas reikalauja griežtos priemonių kontrolės, ypač inertinių elementų atžvilgiu. Todėl yra reikalingi vakuume atliekami liejimo metodai, kurie sumažina mikroporėtumą ir užtikrina mechaninių savybių pastovumą.

Mechaninės savybės kaltinių Ti-6Al-4V lydinių yra šiek tiek geresnės nei liėtų (1.1 ir 1.2 lentelės). Iš lentelių matyti, kad lieti Ti-6Al-4V lydiniai yra šiek tiek trapesni.



1.3 pav. Kaltinio Ti-6Al-4V lydinio mikrostruktūros įvairovė [15]

1.1 lentelė. Kaltinio Ti-6Al-4V lydinio mechaninės savybės

Standartas	Minimali tempimo stiprumo riba (MPa)	Minimalus stiprumas 0,2 % (MPa)	Minimalus pailgėjimas %	Minimalus srities sumažėjimas %
ASTM F136-96	860	795	10	25
ASTM F1472-93	930	860	10	20 – 25
BS 7252-3: 1990	860	780	10	25
ISO 5832-3: 1996 (E)	860	780	10	Nepažymėtas

1.2 lentelė. Lietinio Ti-6Al-4V lydinio mechaninės savybės

Standartas	Minimali tempimo stiprumo riba (MPa)	Minimalus stiprumas 0,2 % (MPa)	Minimalus pailgėjimas %	Minimalus srities sumažėjimas %
ASTM F1108-97	860	758	8	14

Implantų gamybai dar yra naudojami Ti-6Al-7Nb ir Ti-13Nb-13Zr lydiniai. Pirmasis yra alfa-beta lydinys, o antrasis artimesnis beta lydiniui. Jų sudėtis ir mechaninės savybės pateiktos 5 ir 6 lentelėse (2 priedas). Iš lentelių matome, kad kaltinis Ti-6Al-7Nb lydinys turi didesnę stiprumą nei Ti-13Nb-13Zr lydinys. Vis dėlto abu turi panašias į Ti-6Al-4V mechanines savybes. Ti-6Al-7Nb ir Ti-13Nb-13Zr lydiniai yra atsparesni korozijai fosfato buferiniame tirpale nei Ti-6Al-4V lydinys.

Kobalto lydiniai, tokie kaip Co-Cr-Mo, daugeli metų yra plačiai naudojami šlaunikaulio komponentų ir kitų implantų gamybai. Co-Cr-W-Ni ir Co-Ni-Cr-Mo lydiniai taip pat naudojami šlaunikaulio stiebo gamyboje [15].

Tik trys gamybos metodai gali būti naudojami šlaunikaulio galvutės gamybai iš Co-Cr-Mo lydinio:

- liejimas;
- miltelinis metalurginis apdirbimas (PM);
- karštas štapavimas.

PM apdirbimas, tai toks apdirbimas, kai „atomizuoti“ milteliai, esantys plieninėje talpykloje (skardinėje) yra suspaudžiami ir karštai izostaziškai presuojami (HIPed) esant 1100 °C temperatūroje apie 1 valandą iki 100 MPa slėgio argono dujose. Tai sumažina porėtumą ir suteikia geresnę mikrostruktūros ir mechaninių savybių atkuriamumą.

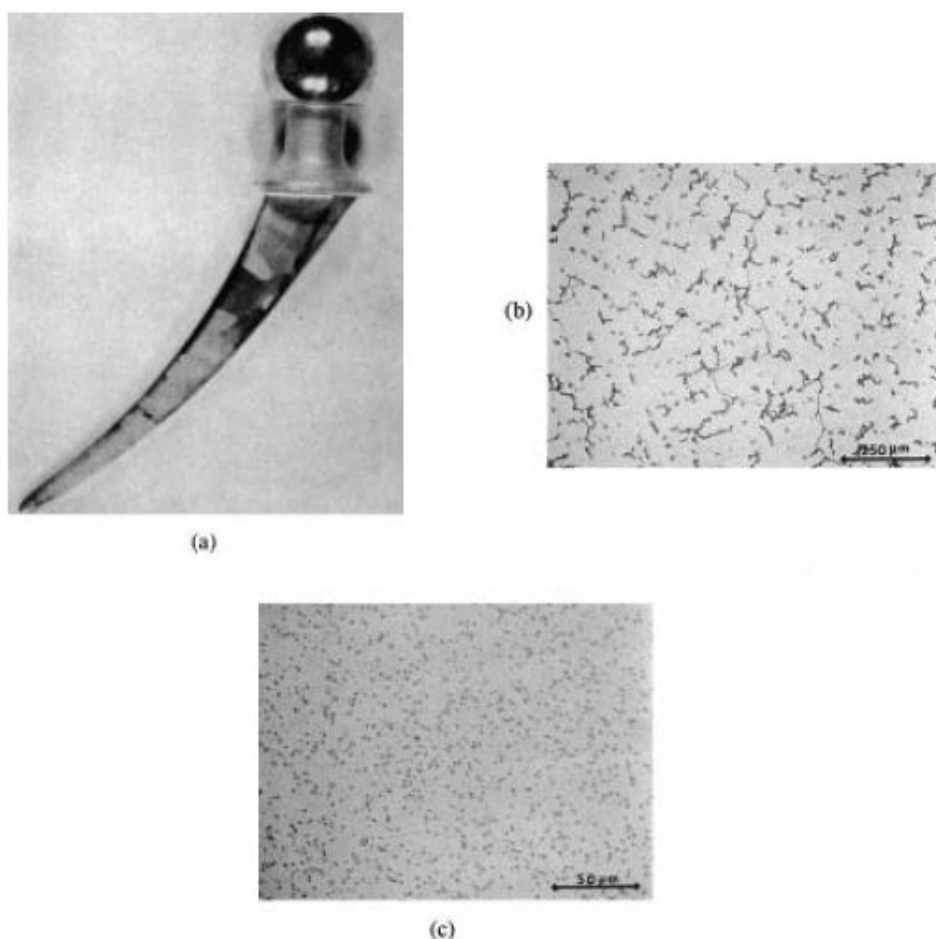
Vienas ortopedinių implantų gamintojas (Howmedica) sukūrė oksido dispersija sustiprintą Co-Cr-Mo lydinį, žinomą kaip GADS Witalium. Lantalo oksidas yra pagrindinis koloidas. Atomizuoti milteliai supakuoti į plienines skardines yra karštai štapuojami 1170 °C temperatūroje. Skardinė pašalinama naudojant rūgštinį beicavimą ir karštis toliau tęsia savo darbą. Galiausiai automatizuoti milteliai visiškai karštai suštapuojami. Lydinys pasižymi smulkia skaidulų struktūra (mikrogrūdėlio dydis 11 μm) ir dvigubai didesniu atsparumu nuovargiui. Šis lydinys buvo sukurtas porėtos dangos implantams, kurie paprastai kenčia nuo nuovargio.

Lietų Co-Cr-Mo lydinių sudėtis apibrėžta ASTM, ISO ir BS standartais yra pateikta 7 lentelėje (2 priedas). Cheminės sudėtis kaltinių lydinių yra tokia pati kaip lietų (8 lentelė (2 priedas)) [15]. Tačiau čia yra papildomas reikalavimas: azoto kiekis neturėtų viršyti 0,25 % lydinio svorio.

Co-Cr-Mo lydiniai pagaminti liejimo būdu turi kintamą ir rupią grūdelių struktūrą, kuri nėra apibrėžta jokiais standartais (1.4 (a) paveikslas) [15]. Tai priklauso nuo to kaip greitai yra vėsinamas lietas lydinys.

Kalto lydinio mikrostruktūra turi būti smulkesnė nei liėtų lydinių ($64\text{ }\mu\text{m}$). Po kalimo mikrogrūdelių dydis pasiekiamas iki $16\text{ }\mu\text{m}$. PM apdirbimui nėra nurodytas mikrogrūdelių dydis. Tačiau jie yra mažesni nei tradiciškai liejimo ar kalimo būdais apdirbtų medžiagų mikrogrūduliai.

Visi Co-Cr-Mo lydiniai yra dviejų fazių, kuri sudaryta iš kobalto lydinio kieto tirpalo matricos ir maždaug 20 % metalų karbidų (1.4 pav. (b) ir (c)). Metalų karbidai skiriasi morfologiškai ir klasifikuojami pagal technologinio proceso maršrutą. Lieti ir kalti gaminiai turi M_7C_3 ($\text{M} = \text{Cr}$ ir Mo) karbidus, o PM apdirbimo gaminiai turi M_{23}C_6 karbidus (1.4 pav. (b) ir (c)) [14].



1.4 pav. Co-Cr-Mo lydinio grūdėtumas: (a) lieto Co-Cr-Mo lydinio makrostruktūra; (b) lieto Co-Cr-Mo lydinio mikrostruktūra; (c) PM metodu pagaminto Co-Cr-Mo lydinio mikrostruktūra [15]

Norint sumažinti legiravimo elementų atsiskyrimo efektą lietuose Co-Cr-Mo lydiniuose yra vykdomas tirpalo atkaitinimas 1220°C temperatūroje apie 1 valandą. Legiravimo elementų

atsiskyrimas vyksta dėl per greito aušinimo. Be to, lieti gaminiai gali turėti mikroporėtumo defektų (dėl susitraukimo ar dujų pakliuvimo) ir nemetalinių intarpų. Šie defektai gali būti visiškai pašalinamai jei liejimo procesas griežtai prižiūrimas.

Tipiškos Co-Cr-Mo lydinių, pagamintų liejimo, kalimo ir PM būdais, mechaninės savybės yra pateiktos 1.3 lentelėje. Lieti lydiniai turi rupias makro ir mikrostruktūras (1.4 pav. (b) ir (c)) [15] nei PM apdirbti ar kaltiniai lydiniai. Taigi stiprumas nuovargiui, statinis stiprumas ir tūsumas yra geresni už buvusių rūšių medžiagas.

1.3 lentelė. Tipiškos Co-Cr-Mo lydinių, pagamintų liejimo, karšto šampavimo ir PM būdais, mechaninės savybės

Savybės	Lieti lydiniai	Karštai šampuoti lydiniai	PM + HIP gamybos lydiniai
Didžiausia tempimo stiprumo riba (MPa)	725	1205	1275
0,2 % stiprumas (MPa)	515	965	840
Pailgėjimas %	9	25	14
Srities sumažėjimas %	9	65	16
Kietumas (kg/mm²)	255 – 313	466	390-440
Atsparumas nuovargiui po 10⁷ ciklų (MPa)	290	480 - 550	765

Keramika

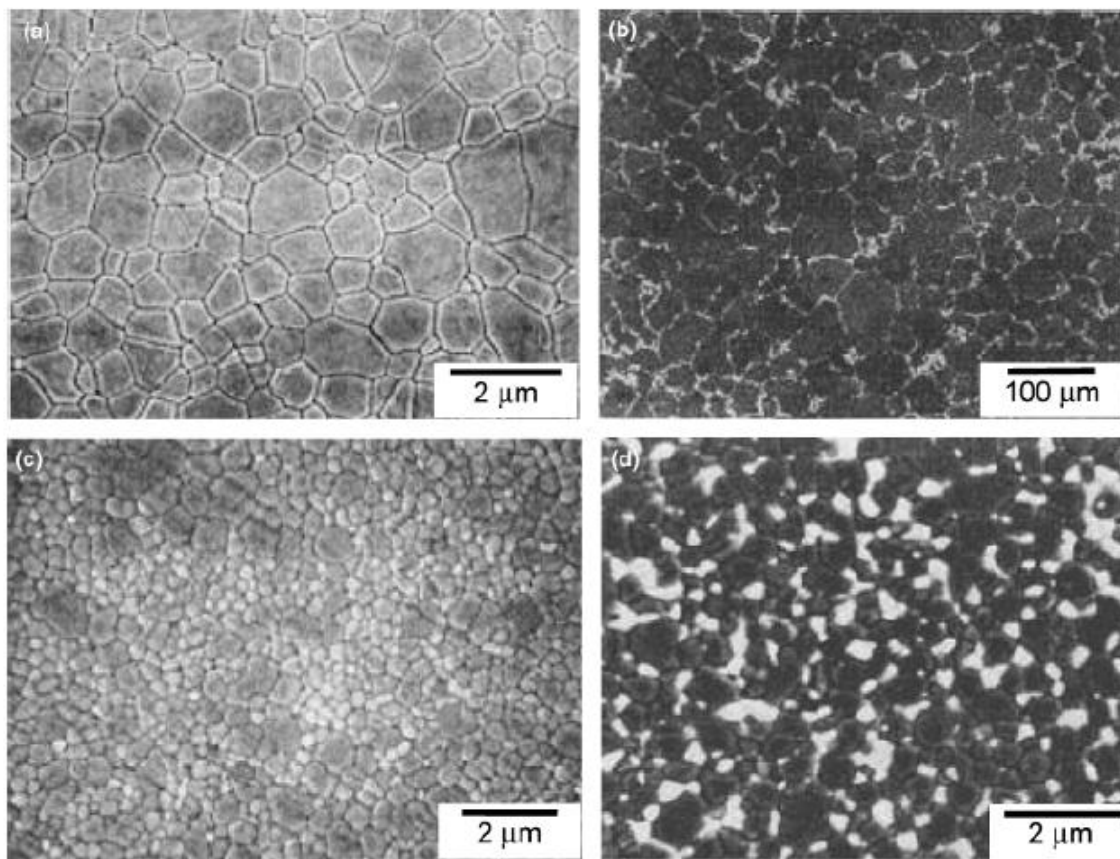
Klubo sąnario endoprotezo komponentų gamyboje labai plačiai naudojama keramika. Rahaman ir kitų autorių straipsnyje „Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement“ publikuoto Journal of the American Ceramic Society žurnale 2007 metais dažniausiai naudojama keramika klubo ir kelio sąnarių endoprotezavime yra:

- aliuminio oksido keramika;
- cirkonio oksido keramika;
- beoksidė keramika.

Aluminio oksidas Al₂O₃ („Alumina“)

Grynas aliuminio oksidas (> 99,5 %) dirbtinių sąnarių implantų gamyboje buvo naudojamas nuo 1970 metų. Polikristalinis α - Al₂O₃ tipo oksidas, dažnai vadinamas tiesiog aliuminio oksidu.

Medžiagą sudaro viena kristalinė fazė (α -fazė), kurią sudaro daug mažų grūdelių, kurių dydis mažesnis nei keli mikrometrai (1.5 paveikslas) [19]. Naudojant sukepinimo technologiją į aliuminio oksidą įvedamas magnio oksidas tam, kad būtų galima kontroliuoti grūdelių dydį.



1.5 pav. Skenuojančios elektronų mikrogramos rodo tipiskų keraminių medžiagų mikrostruktūrą: (a) vienfazis α - Al_2O_3 tipo oksidas; (b) magnio oksidu iš dalies stabilizuotas cirkonis; (c) vienfaziu itriu stabilizuotas tetragonalinis cirkonis; (d) ZTA dviejų fazių struktūra [19]

Smulkiagrūdis aliuminio oksidas turi išskirtinai mažą trinties koeficientą, dėl to labai tinka atraminių paviršių gamybai. Aliuminio oksidas pasižymi puikiu biosuderinamumu ir jo senėjimas nepadidina lūžio rizikos. Tačiau jis turi žemą įtempimų intensyvumo ribą ir stiprumą lūžiams.

Cirkonio oksidas ZrO_2 („Zirconia“)

Pirmą kartą cirkonis buvo pasiūlytas naudoti šlaunikaulio galvutės gamybai 1980 metais. Tai buvo padaryta dėl to, kad šlaunikaulio galvutės pagamintos iš aliuminio oksido greitai sulūždavo. Cirkonio keramika pasižymi du, tris kartus didesniu atsparumu lenkimams ir atsparumu lūžiams.

Grynas cirkonio oksidas egzistuoja tik trijose polimorfinėse formose: kubinėje (c), tetragoninėje (t) ir monoklininėje (m) fazėse. Cirkonio oksido transformacija iš vienos fazės į kitą priklauso nuo temperatūros. t ir m pertvarka yra martensitinio pobūdžio. Tai vyksta apie 950°C

temperatūroje šaldant ir šis procesas yra lydymas šlyties deformacijos apie 16 % ir tūriniu plėtimusi apie 5 %. Transformacija yra grįžtama ir vyksta šildant apie 1165 °C temperatūroje. Gryno cirkonio oksido formos kaita ir tūrinis plėtimasis susiję su *t* ir *m* fazių transformacijomis, kurios nuolat baigiasi struktūros įtrūkimais ir struktūros vientisumo praradimu.

Oksidai, pvz., MgO, CaO ar Y₂O₃, yra naudojami kaip priedai, kad būtų galima stabilizuoti cirkonio oksido fazes. Dėl to buvo sukurta keleto tipų cirkonio oksido keramikų, tokių kaip dalinai stabilizuotas ZrO₂ (sutrumpintai PSZ), tetragonaliniai Zr polikristalai (TZP) ir ZrO₂ dalelėmis užgrūdinta keramika, pvz., ZTA. Skirtinga PSZ, TZP ir ZTA mikrostruktūra (1.5 pav.) lemia medžiagų savybių skirtumus ir taikymą medicinoje.

t ir *m* fazių transformacija naudojama ZrO₂ keramikos (PSZ, TZP) ir ZrO₂ dalelėmis sustiprintų kompozitų (TZP) mechaninėms savybėms gerinti, naudojant transformacijos grūdinimo mechanizmą (1.6 pav.). Šis transformacijos grūdinimo procesas atsiranda dėl tūrinio plėtimosi, kuris mažina įtempimų intensyvumą, nes šis yra lydymas energijos sklaida besidauginančiuose įtrūkimuose. Įtrūkimai patys save varžo todėl, kad progresuojantis įtrūkimas turi nugalėti energiją reikalingą medžiagos transformacijai tiek energiją, atsiradusią dėl tūrinio plėtimosi.

ZTA yra dviejų fazių medžiaga, susidedanti iš smulkių ZrO₂ dalelių, išsklaidytų tankioje, smulkiagrūdėje aliuminio oksido matricoje. Paprastai ZrO₂ dalelės būna 0,5 – 1,0 μm dydžio (ar net mažesnės) ir sudaro 20 % kietos medžiagos tūrio. ZrO₂ dalelės gali būti *m* arba *t* fazių (arba abiejų mišinys). Didžiausias atsparumas lūžiams ir stiprumas pasiekiamas, kai dalelės būna *t*-fazės.

Lyginant su vienfaziu α - Al₂O₃ ZTA pasižymi dideliu aliuminio oksido matricos kietumu, kuris suteikia didesnę stiprumą ir atsparumą lūžiams. Kadangi *t* – ZrO₂ dalelės yra Al₂O₃ matricos viduje, todėl stiprumo pablogėjimas dėl senėjimo proceso drėgnoje aplinkoje nėra toks smarkus kaip Y-TZP.

Beoksidė keramika

Implantų gamybai naudojama dviejų rūšių beoksidė keramika [19]:

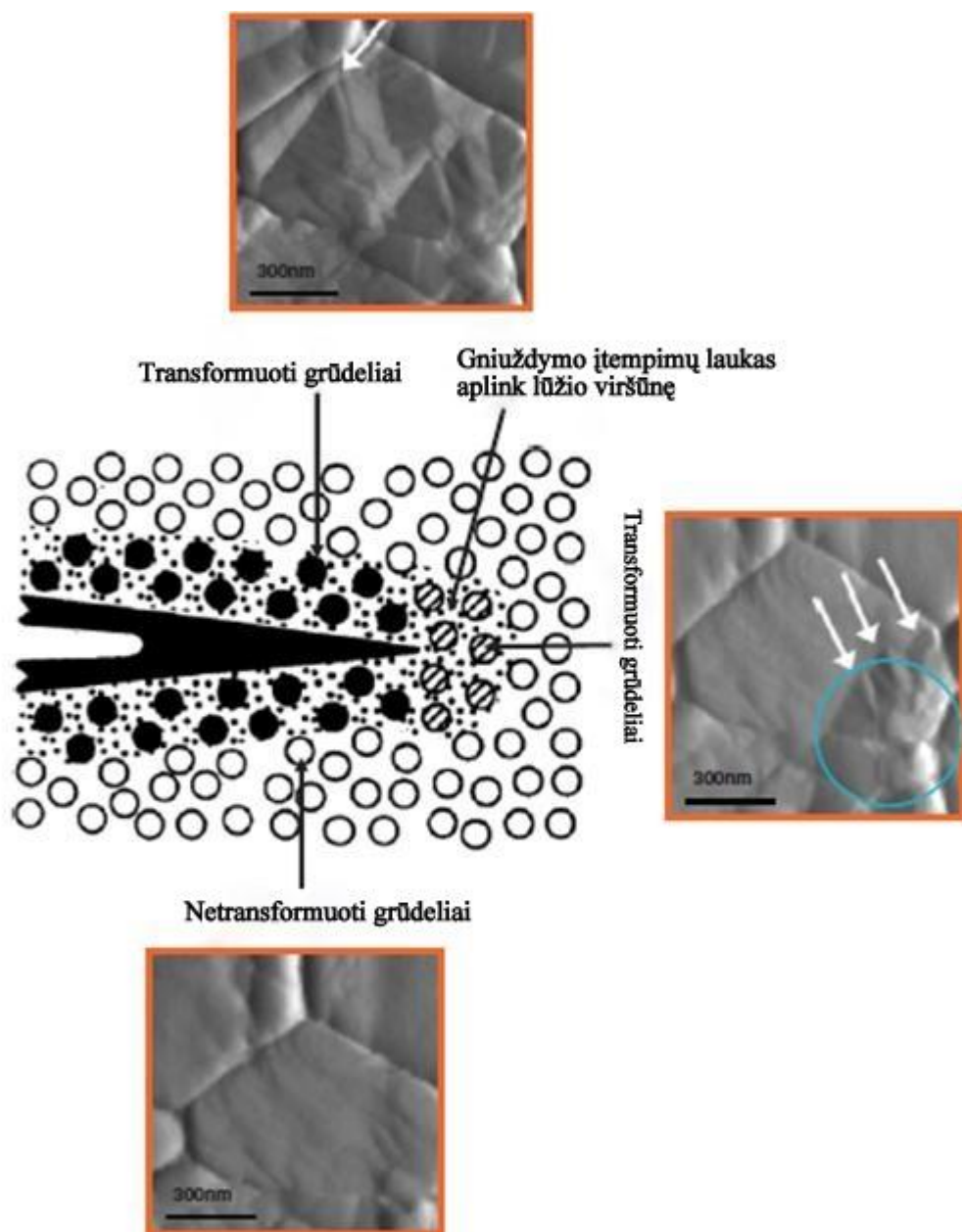
- silicio nitridas Si₃N₄;
- silicio karbidas SiC.

Silicio nitridas (Si₃N₄)

Ši keramika pasižymi dideliu mechaniniu patvarumu. Tankus silicio nitridas, pagamintas karšto arba karšto izostazinio presavimo būdu, pasižymi didesniu tvirtumu ir kietumu nei aliuminio oksido keramika. Atlikti klinikiniai tyrimai nustatė, kad silicio nitridas yra biosuderinamas ir nesukelia neigiamų biologinių reakcijų audiniuose. Šiuo metu vyksta klinikiniai bandymai, kurių metu yra tiriamas silicio nitrido keramikos pritaikymas THA.

Silicio karbidas (SiC)

Tankus silicio karbidas, pagamintas karšto arba karšto izostazinio presavimo būdu, taip pat pasižymi didesniu tvirtumu ir kietumu nei aliuminio oksido keramika, tačiau atsparumas lūžiams yra panašus kaip ir Al_2O_3 . Nors SiC turi geras mechanines savybes ir kietumą, tačiau koroziškumas ir dėvėjimosi ypatybės fiziologinėje aplinkoje yra nežinomos. Dėl oksidacijos proceso SiC paviršius pasidengia kelių nanometrų storio silicio oksido plėvele.



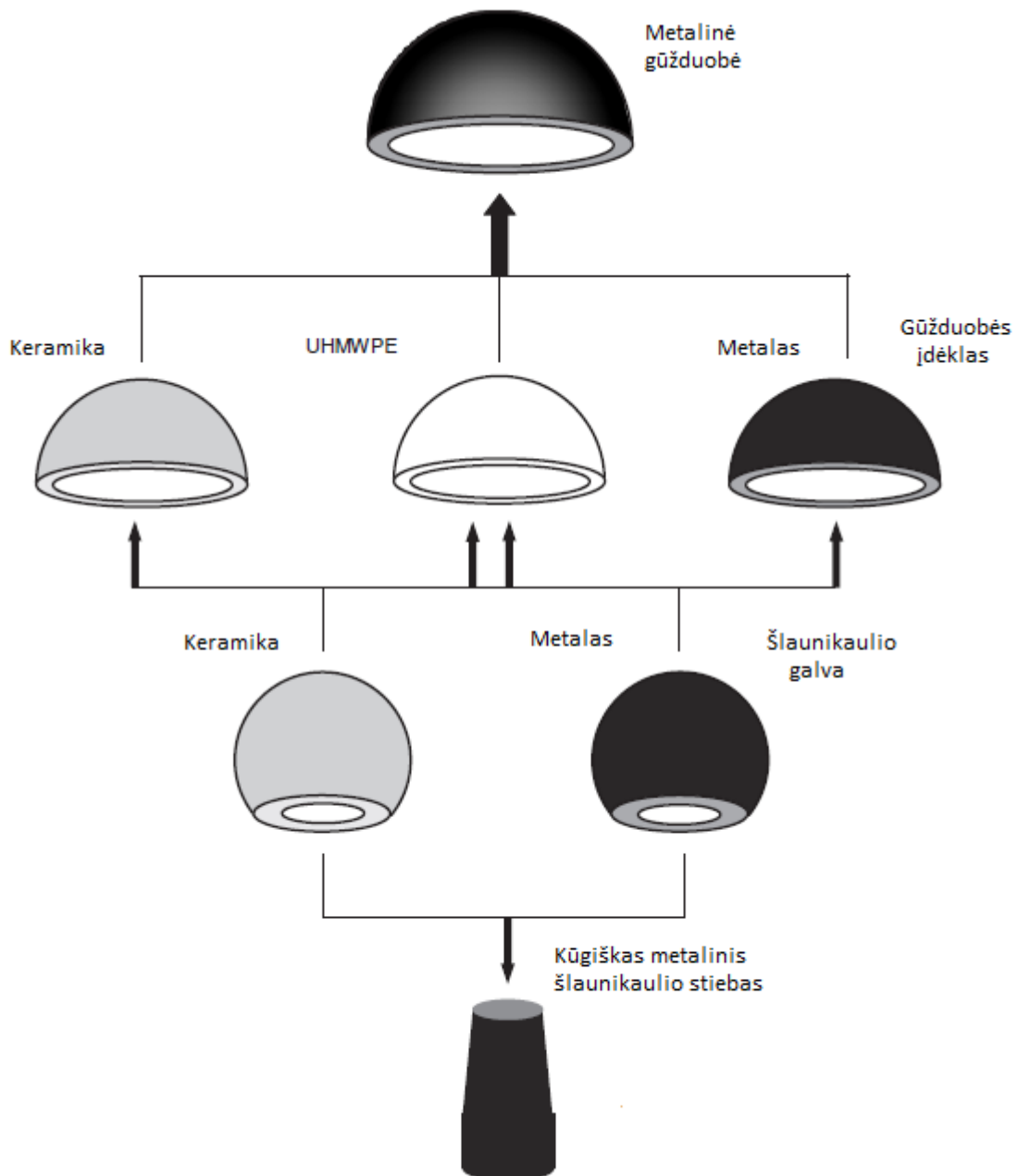
1.6 pav. Transformacijos grūdinimo mechanizmo itriu stabilizuotuose tetragonaliniuose cirkonis

[19]

Polimerinės medžiagos

Klubo sąnario gamybai naudojamos trys pagrindinės medžiagos: metalas, keramika arba polimerinės medžiagos. Apačioje pateikiami klubo sąnario protezo kontaktuojančių paviršių variantai (1.7 paveikslas) [19].

Implantų gamyboje yra naudojama daug polimerinių medžiagų (PMMA, PPF ir kt.), tačiau daugiau nei 40 metų klubo sąnario endoprotezų gamyboje yra naudojamas aukštos molekulinės masės polietilenas (UHMWPE). Iš jo yra gaminamas klubo sąnario gūžduobės įdėklas.



1.7 pav. Klubo sąnario protezo kontaktuojančių paviršių variantai [19]

UHMWPE – tai termoplastinio polietileno rūšis. Jis sudarytas iš ilgų molekulinų grandinių, kurios yra didelės molekulinės masės (paprastai nuo 2 iki 6 milijonų). Ilgos molekulių grandinės perkelia apkrovą į polimero pagrindą ir taip yra sustiprinama tarpmolekulinė sąveika. Dėl to ši medžiaga yra labai kieta ir turi didelį smūginį tūsumą. Taip pat ši polimerinė medžiaga pasižymi atsparumu cheminei korozijai, drėgmei bei mažu trinties koeficientu. Be to UHMWPE pasižymi lubrikantinėmis savybėmis ir yra labai atsparus trinčiai (15 kartų atsparesnis nei anglinis plienas). Polimero trinties koeficientas žymiai mažesnis nei nailono ar acetalio, bet artimas teflono trinties koeficientui. Tačiau UHMWPE pasižymi didesniu atsparumu dilimui nei teflonas. Jis taip pat yra bekvapis, beskonis ir netoksiškas [27].

UHMWPE pasižymi dvifaze kristaline ir amorfine struktūromis. Šios struktūros priklauso nuo polimero molekulinės struktūros, molekulių molekulinio svorio, molekulinės masės pasiskirstymo ir gamybos sąlygų (slėgio, temperatūros, laiko ir kt.). Šie veiksniai įtakoja polimero kristalizacijos kinetiką, kuri savo ruožtu reguliuoja kristalo morfologiją [27].

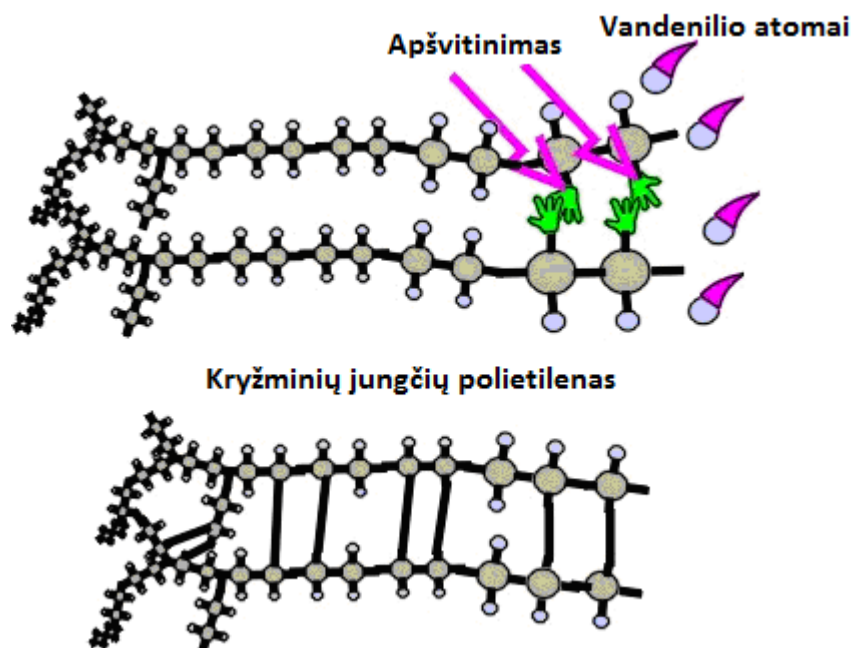


1.8 pav. Šlaunikaulio implantų variantai: kairėje – keramika-keramika klubo sąnario endoprotezas, o dešinėje – metalas-UHMWPE klubo sąnario endoprotezas [19]

Kryžminių jungčių aukštos molekulinės masės polietilenas

Kryžminių jungčių aukštos molekulinės masės polietilenas buvo išrastas 1998 metais. Jis gaunamas švitinant UHMWPE gama spinduliais ar švitinant elektronais, kurių apšvitos dozės yra lygi $5 \div 10$ MRad. Kryžminės jungtys padidina polimerų atsparumą nusidėvėjimui. Atlikus smeigės ant disko testą nustatytą, kad polietileno dėvėjimasis sumažėjo daugiau nei 90 % [23].

Šių kryžminių jungčių UHMWPE mechaninės savybės yra prastesnės nei standartinių PE, bet dauguma šių UHMWPE gali būti atkaitinti, tam kad būtų galima pašalinti laisvųjų radikalų atsiradimo galimybę medžiagoje, ir šios naujos rūšies polietilenas pasižymi dideliu atsparumu oksidacijai. Dėl to jų mechaninės savybės išlieka stabilios netgi po agresyvaus senėjimo proceso [28].



1.9 pav. Kryžminių jungčių UHMWPE susidarymas [13]

1.2. Implantų dangų gamybos metodų analizė

Remiantis Christopher Jeremy Tredwin 2009 metais atliktu tyrimu „Sol-Gel Derived hydroxyapatite, Fluorhydroxyapatite and Fluorapatite Coatings for Titanium Implants“ implantų dangų gamybai taikoma daug įvairių gamybos metodų, tokių kaip [7]:

- mechaniniai paviršiaus apdirbimo metodai;
- fizikiniai paviršiaus apdirbimo metodai;
- cheminiai paviršiaus apdirbimo metodai.

Populiariausi yra fizikiniai ir cheminiai paviršiaus apdirbimo metodai, kurie apima terminį purškimą (plazminis purškimas), fizikinį garų nusodinimą (PVD, magnetroninis dulkinimas), jonų implantaciją, anodinę oksidaciją, cheminį garų nusodinimą (CVD) ir zolių-gelių technologiją.

Mechaninis paviršiaus apdirbimo metodas

Bendri mechaniniai paviršių modifikavimo metodai, tokie kaip mašininis apdirbimas, šlifavimas, poliravimas ir kt., apima fizinį medžiagos apdirbimą, formavimą ar medžiagos paviršiaus pašalinimą. Mechaninių modifikacijų tikslas – gauti tam tikrą paviršiaus topografiją ir šiurkštumą, pašalinti nuo paviršiaus kontaminacijas ir/arba pagerinti adheazines savybes. Buvo įrodyta, kad didesnis paviršiaus šiurkštumas padidina mechaninį sukibimą tarp implanto ir kaulo. Tai lėmė didesnę atsparumą spaudimui, įtempimams, šlyčiai ir apkrovai. Visos šios savybės didina, pavyzdžiui, osteoblastinių ląstelių prisitvirtinimą [7].

Terminis purškimas

Terminis purškimas yra plačiai naudojamas pramonėje. Tai vienas labiausiai paplitusių paviršiaus padengimo reikiama medžiaga būdų. Šiuo metu purškimo technologijos taikomos: mechanikoje ir metalurgijoje medžiagų paviršinėms savybėms ir matmenims keisti bei modifikuoti; medicinoje ir maisto pramonėje formuojant apsaugines dangas ant detalių, kontaktuojančių su žmogaus organais ir maisto produktais; chemijos pramonėje, formuojant antikoroazines ir barjerines dangas ant konstrukcinių medžiagų paviršių, kontaktuojančių su chemiškai agresyviomis dujomis ir skysčiais; pramonėje, paruošiant kontaktuojančius paviršius geram jų sukibimui gauti [7].

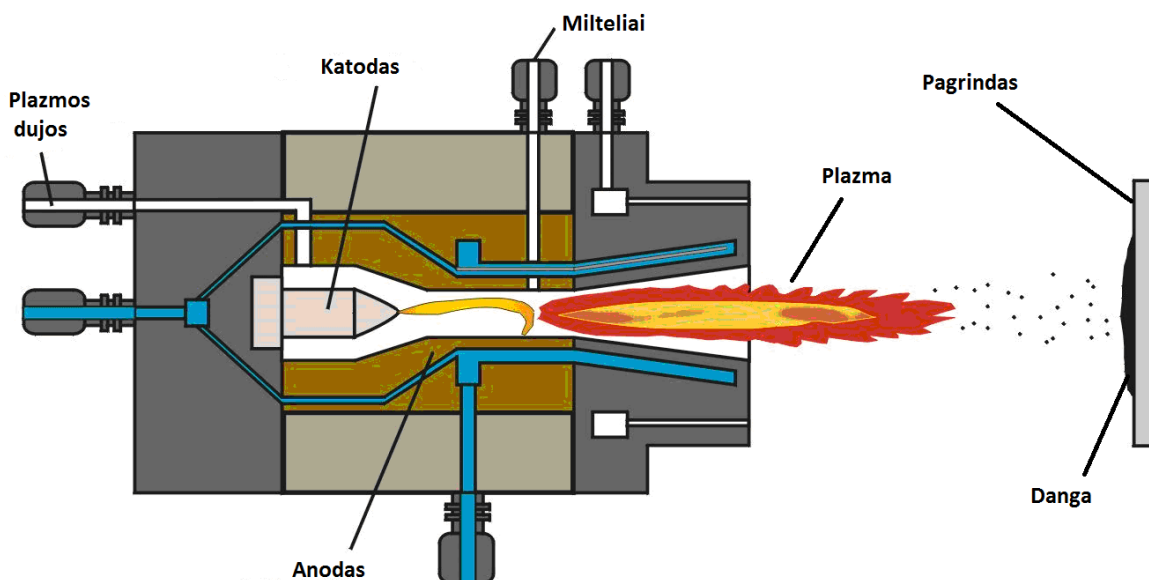
Terminis purškimas tai technologija, kai medžiagos yra termiškai ištirpintos į skystus lašelius ir įvedamos į paviršių, ant kurio dalelės prisitvirtina ir kondensuojasi. Danga formuojasi iš suskystintų lašelių sluoksnių didėjimo, suminkštintos medžiagos srities ir kietų dalelių. Terminiam purškimui naudojama įranga, kuri sukuria aukštos temperatūros liepsną ar plazmos srovę. Todėl terminis purškimas skirstomas į liepsnos purškimą ir plazmos purškimą. Šių technologijų pagrindinis skirtumas yra tas, kad skiriasi jų temperatūros [7].

Plazminis purškimas

Plazma, kaip įgreitintų jonizuotų dalelių (jonų) šaltinis, plačiai panaudojama įvairiose technologijose. Plazminė aplinka sąveikoje su kietais kūnais sudaro unikalias sąlygas vykdyti dangų ir junginių, negaunamų įprastomis pusiausvyrinių procesų sąlygomis, sintezei. Pavyzdžiui, kai kurios heterogeninės reakcijos neaktyvuotų molekulinė dujų aplinkoje kambario temperatūroje vyksta labai lėtai. Pakanka jas suskaldyti į atomus (aktyvuoti) paveikus plazma, ir reakcija staigiai pagreitėja. Plazminiai procesai gali vykti net kelių dešimčių tūkstančių laipsnių temperatūroje. Atsižvelgiant į technologinio proceso paskirtį, gali būti naudojama rudenanti, elektros lanko, aukšto ir labai aukšto dažnio plazma. Plazmos sraute perdirbamos ir apdorojamos kietos, skystos, dujinės medžiagos, gaminami nitridai, karbidai, oksidai, gaunamos katalizinės, apsauginės dangos, įzotinami metalų paviršiai, grūdinami įrenginių paviršiai, perdirbamos medžiagos [7].

Plazminiu purškimu suformuota titano danga padidina kaulo paviršiaus ir implanto sąveiką.

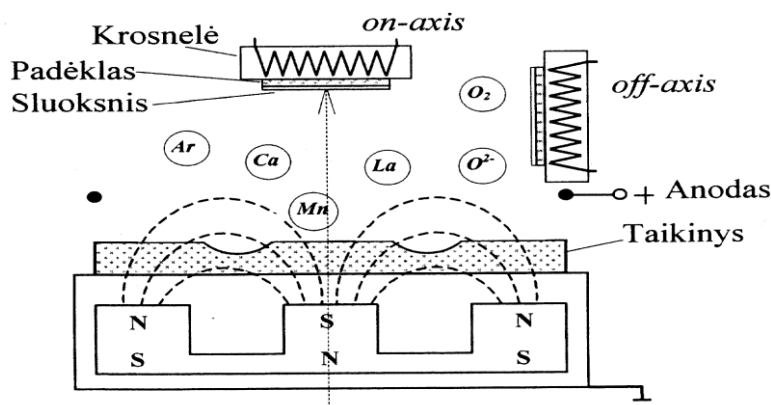
Plazminio purškimo schema pavaizduota 1.10 paveiksle.



1.10 pav. Plazminio purškimo schema [20]

Magnetroninis dulkinimas

Magnetroninis dulkinimas tai – vienas iš universaliausių daugiakomponenčių junginių plonų sluoksnių auginimo būdų, kai sluoksnis yra auginamas, dulkinant medžiagą jonais, susidarančiais plazminio išlydžio metu (1.11 pav.). Po taikiniu (katodu) įrengta magnetinė sistema, kurios paskirtis – sukurti prie pat taikinio paviršiaus magnetinį lauką, nukreiptą lygiagrečiai katodo paviršiui. Išlydžio metu, veikiant tarpusavyje statmeniems elektriniam ir magnetiniam laukams, virš katodo susidaro žiedo formos plazma. Elektrinio ir magnetinio laukų veikiami, elektronai ima judėti cikloidėmis. Daug kartų susidurdami su darbinėjų dujų atomais, įgreitinti elektronai stipriai jonizuoja dujas, o susidarę jonų srautai intensyviai dulkina taikinį, išmušdami iš jo atskirus atomus ir molekules. Magnetroninio dulkinimo būdu pavyksta užauginti tobulus sluoksnius ant pakankamai didelio ploto padėklų. Šiuo būdu patogiu auginti metalų, jų mišinių arba junginių sluoksnius [7].



1.11 pav. Magnetroninio dulkinimo schema [7]

Fizikinis garų nusodinimas (PVD)

Fizinė garų nusodinimo technologija remiasi medžiagos išgarinimu ir garų kondensacija vakuume ant dengiamo paviršiaus. Šiuo metodu ant dengiamo paviršiaus suformuojama plona plėvelė. Fizinį garų nusodinimo procesą galima apibūdinti taip: vakuume išlydyta medžiaga yra išgarinama, kad suformuotų atomus, molekules ar jonus, kurie vėliau nunešami į pagrindo paviršių, ant kurio vyksta plėvelės formavimasis dėl kondensacijos arba dėl medžiagų paviršiaus reakcijos [22].

PVD vyksta vakuume. Šis procesas susideda iš keturių etapų [21]:

- išgarinimo;
- transportavimo;
- reakcijos;
- nusodinimo.

Išgarinimas

Šiame etape taikinsys, kurį sudaro medžiagos, kurios turi būti deponuojamos, yra bombarduojamos didelės energijos šaltiniu, kuriuo gali būti elektronų ar jonų pluoštas. Taip nuo taikinio paviršiaus dislokuojami atomai.

Transportavimas

Šis procesas paprastai susideda iš išgarintų atomų judėjimo nuo taikinio iki pagrindo, kuris bus padengtas tais atomais ir visa tai paprastai pasireiškia tiesia linija.

Reakcija

Kai kuriais atvejais dangas sudaro metalo oksidai, nitridai, karbidai ir kt. Panašios medžiagos. Tokiais atvejais, taikinsys bus sudarytas iš metalų. Metalų atomai reaguoja su atitinkamomis dujomis esant transportavimo stadijai. Reaktyviosios dujos gali būti deguonis, azotas ir metanas. Tais atvejais, kai dangą sudarys tik taikinio atomai, šis žingsnis nebus proceso dalimi.

Nusodinimas

Tai dangos sluoksnio sudarymo ant pagrindo procesas.

PVD dangos nusodinamos dėl keleto priežasčių:

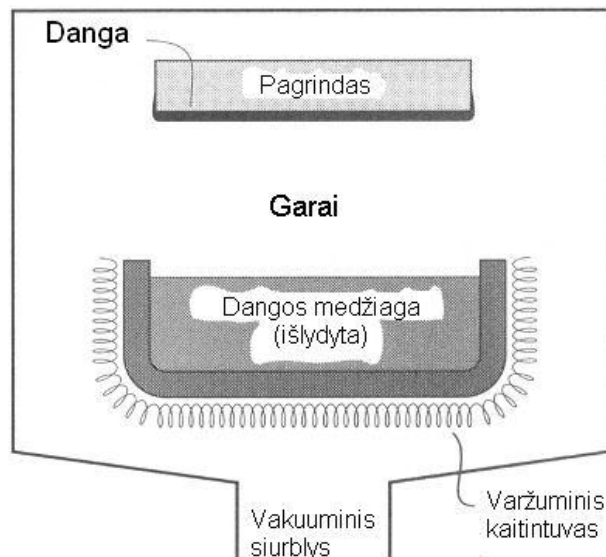
- gerina kietumą ir atsparumą dėvėjimuisi;
- sumažina trintį;
- padidina atsparumą oksidacijai.

PVD privalumai:

- neorganinės medžiagos gali būti naudojamos tiek pat kiek ir organinės;
- šis technologinis procesas mažiau kenkia aplinkai;
- medžiagos, kurios yra nusodinamos gali pasižymėti geresnėmis mechaninėmis savybėmis negu pagrindo medžiaga.

PVD trūkumai:

- didelė kaina;
- reikalauja patyrusio operatoriaus;
- proceso metu išsiskiria daug šilumos, todėl reikia tinkamos aušinimo sistemos;
- dangų nusodinimo greitis paprastai yra ganėtinai lėtas.

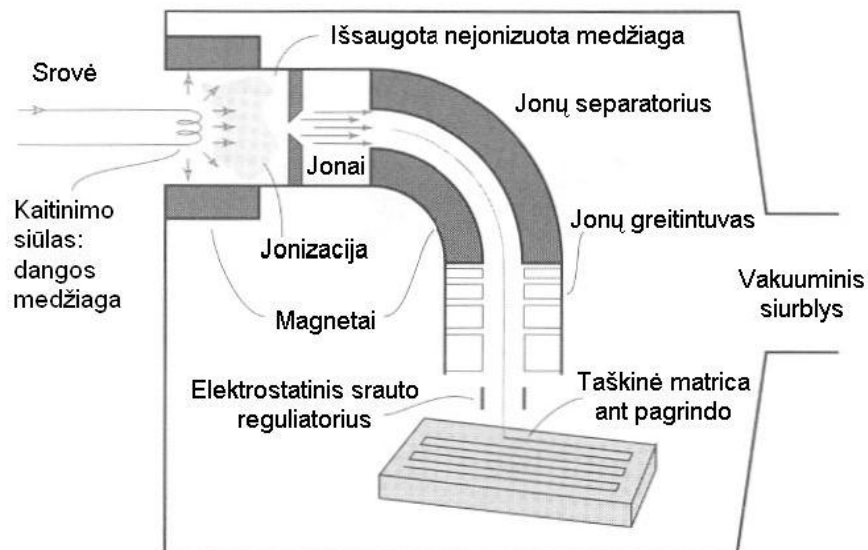


1.12 pav. Fizikinio garų nusodinimo schema [21]

Jonų implantacija

Jonų implantacijos technologija remiasi elektros srovės suformuoto jonų plazmos srauto pavertimu kryptiniu spinduliu, kurio įsiskverbimą į pagrindo medžiagą galima kontroliuoti (1.13 pav.). Šis metodas yra labai naudingas, nes yra valdomas, greitas, homogeninis, atkuriamas ir naudingas kuriant žinomos sudėties paviršių modelį. Jonų implantacija leidžia kieto kūno cheminių, fizikinių ir optinių savybių pakeitimą ir naudojamas norint pakeisti paviršinių sluoksnių sudėtį, struktūrą ir morfologiją [11].

Dirbtinių sąnarių paviršiai turi pasižymėti atsparumu cheminiai korozijai ir dėvėjimuisi dėl trinties. Todėl yra labai plačiai naudojama jonų implantacijos technologija, kad būtų galima pagerinti anksčiau paminėtas mechanines savybes. Jonų implantacijos procesas pasižymi pagrindo paviršiaus suspaudimu ir taip apsaugo suformuotos dangos paviršių nuo plyšių ir tokiu būdu daro medžiagą atsparią lūžiams. Cheminiai pagrindo paviršiaus pokyčiai didina atsparumą korozijai [11].



1.13 pav. Jonų implantacijos schema [11]

Jonų implantacijos technologijoje priemonės yra jonizuojamos, elektriniu lauku jonams suteikiama labai didelė energija. Tokie didelės energijos jonai, bombarduodami pagrindą, jį legiruoja. Lokalusis legiravimas naudojamas sufokusavus jonų spindulį ties reikiama vieta arba pagrindo paviršių uždengus kauke, sulaikančia jonus.

Joną, besiskverbiantį į pagrindą, stabdo pagrindo medžiagos elektronai ir jo susidūrimai su pagrindo atomais. Jonams susiduriant su pagrindo atomais, pažeidžiama pagrindo medžiagos kristalinės gardelės struktūra, susidaro pažeistos zonos – klasteriai. Klasteriai rekristalizuojami atkaitinant pagrindą aukštoje temperatūroje.

Jonų įsiskverbimo gylis R_p gali būti apskaičiuojamas pagal šią matematinę išraišką [11]:

$$R_p = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_n + S_e}, \quad (1.1)$$

čia N – atomų koncentracija plokštelėje, cm^{-3} ;

S_n – dydis, įvertinantis stabdymą atomais, eVcm^2 ;

S_e – dydis, įvertinantis stabdymą elektronais, eVcm^2 ;

E – jono energija, keV.

Svarbūs yra įsiskverbimo gylio standartinis nuokrypis ΔR_p ir jonų gylio ortogonalusis nuokrypis $\Delta R^\perp$, kuris įvertina šoninį implantuotų jonų prasiskverbimo profilį.

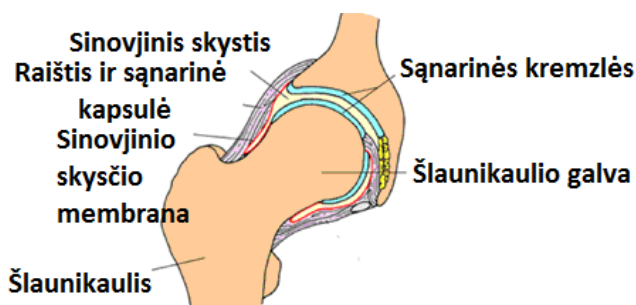
Padidinus jono energiją 100 keV, padidėja vidutinis jo įsiskverbimo gylis R_p , taip pat ΔR_p ir $\Delta R_{\perp}$. Taigi atitinkamai parenkant jono energiją galima gauti reikiamo gylio ir pločio legiruotas pagrindo sritis.

Šiuolaikinėje technologijoje jonų implantacija naudojama kartu su difuzija. Šiuo atveju jonų implantacija naudojama tiksliai dozuotam gerai pasikartojančiam priemaišų įterpimui, o difuzija skirta priemaišoms išskirstyti.

1.3. Klubo sąnario tribologija

Klubo sąnarys yra unikalus sąnarys, dėl savo anatominės formos jis užtikrina ir mobilumą ir stabilumą. Šis sąnarys yra labai svarbus ne tik atliekant judesius ir fizinę veiklą kojomis, tačiau užtikrina jėgų generavimą ir pernešimą atliekant judesius rankomis. Tai didžiausias žmogaus kūno sąnarys užtikrinantis svorio pernešimą [10].

Klubo sąnarys jungia koją su dubeniu, tai artimasis kojos sąnarys. Jį sudaro šlaunikaulio galva ir dubenkaulio gūžduobė, kurią pagilina jos kraštuose išsikišusi sąnarinė lūpa (1.14 pav.). Pagal formą sąnarys yra riešutinis, nes daugiau negu pusė šlaunikaulio galvos įeina į gūžduobę. Klubo sąnario viduje nuo šlaunikaulio galvos duobutės iki gūžduobės eina šlaunikaulio galvos raištis. Šlaunikaulio galvos ir gūžduobės sandara užtikrina judesius visomis kryptimis: lenkimą, tiesimą, atitraukimą, pritraukimą bei sukamuosius judesius, tačiau sąnarį tvirtinantys raiščiai riboja šių judesių amplitudes. Klubo sąnarį sustiprina nuo visų trijų dubens kaulų iki šlaunikaulio einantys raiščiai – klubinis šlaunies, sėdimasis šlaunies bei gaktinis šlaunies, taip pat žiedinė juosta, juosianti šlaunikaulio kaklą ir prisitvirtinanti prie klubikaulio [8].



1.14 pav. Klubo sąnarys ir jo komponentai [2]

Normaliomis sąlygomis sąnarinė terpė, kurią sudaro sinovijos dangalas, kontaktuojantys kremzliniai sąnariniai paviršiai ir sinovijos skystis yra ypatinga kinematinė pora su itin mažu trinties koeficientu 0,001-0,03. Net patys moderniausi guoliai technikoje negali prilygti šiuo

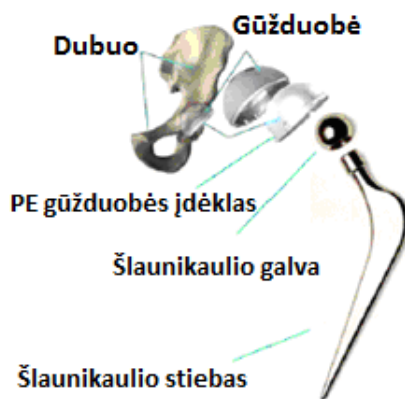
požiūriu žmogaus sąnariams. Sąnarių sutepimo (lubrikacijos) mechanizmas yra labai sudėtingas ir daugiakomponentis: hidrodinaminis sutepimas sąnarių apkrovos metu, iš kremzlių išstumiant itin ploną interpozicinę lubrikanto plėvelę, pasieninio lubrikanto sluoksnio susiformavimas bei sąnarinės kremzlės infiltravimas lubrikantu [28].

Sąnariai yra svarbi žmogaus judamojo aparato dalis, todėl sąnarių skausmai yra aktuali problema tiek medicininiu, tiek socialiniu požiūriu. Dažniausia sąnarių skausmų priežastis – uždegiminės ir degeneracinės sąnarių ligos. Dėl skausmo, sumažėjusios judesių amplitudės, sutrikusios sąnario funkcijos keičiasi žmogaus darbinė veikla ir gyvenimo būdas. Kai skausmas ramybėje bei aktyvumo metu, judėjimo ribotumas tampa nebepakeliamas, nepadeda nuskausminamieji vaistai, o taikomas gydymas pasidaro neefektyvus, daugeliu atvejų šių problemų sprendimui pasirenkamas radikalus gydymo būdas – sąnario endoprotezavimo operacija [8].

Dirbtinį klubo sąnarį sudaro trys dalys (1.15 pav.)

- rutulys, pakeičiantis šlaunikaulio galvą;
- stiebas, kuris įtvirtinamas į šlaunikaulio kūną;
- įdėklas, kuris įtalpinamas į dubenkaulio gūžduobę.

Kiekvienas sąnario protezas gali sėkmingai funkcionuoti tik tada, kai jį ir biomechanškai, ir biologiškai gerai toleruoja žmogaus-recipientų audiniai. EP – tai ne tik paprastas sąnariinių paviršių pakeitimas, bet naujas jėgų, veikiančių klubo sąnarį, pasiskirstymas.



1.15 pav. Dirbtinio klubo sąnario komponentai [2]

Dėvėjimosi mechanizmas gali būti įvairaus pobūdžio, todėl svarbu išskirti jo pagrindinius bruožus, išvaizdos pokyčius (morfologinės charakteristikos) guolių paviršiuose, kurie traktuojami kaip paviršiaus pažeidimai. Taip pat svarbus išskirti protezų funkcionavimo sąlygas, dėl kurių atsiranda dėvėjimasis [1].

Yra įvairių dėvėjimosi klasifikacijų, tačiau dažniausiai išskiriami [1]:

- Vienfazis dėvėjimasis.
- Daugiafazis dėvėjimaisi.

Dėvėjimosi mechanizmas yra pagrindinis mikroskopinis procesas dėl kurio medžiaga yra pašalinama nuo paviršiaus [1]. Jis dažniausiai skirstomas į:

- Abrazyvinį.
- Adhezinį.
- Nuovargio.
- Dėl paviršių trynimosi.
- Erozinį.
- Ardantį (korozinį).

Labai svarbu spręsti bei mažinti dėl dėvėjimosi atsiradusias problemas. Tribologiniai tyrimai leidžia pasiekti didesnę implantų funkcionavimo efektyvumą, sumažinti lūžių galimybes ir tuo pačiu leidžia sutaupyti daug piniginių lėšų.. apskritai tribologinių tyrimų tikslas – sumažinti ir eliminuoti trintį bei dėvėjimąsi.

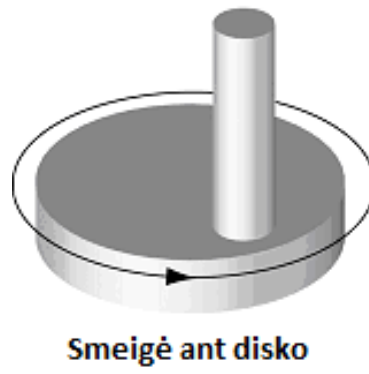
Dėvėjimosi proceso metu susidėvėjusi medžiaga nuolaužų forma yra išstumama iš dviejų kontaktuojančių paviršių kontakto zonos. Klubų sąnario implantų komponentų dilimas gali sukelti nepageidaujamą audinių reakciją, kuri gali būti kaulo retėjimo aplink implantą priežastimi, ir tokiu būdu gali sumažėti implantų fiksacija. Toks implantų aseptinis atsipalaidavimas yra priežastis dėl kurios pacientui reikia atlikti revizinę operaciją.

Implantų komponentų dilimo vertinimo tikslas yra nustatyti dėvėjimosi koeficientą ir jo priklausomybę nuo bandymo sąlygų (pvz., apkrovos, judesio diapazono, tepimo ir temperatūros).

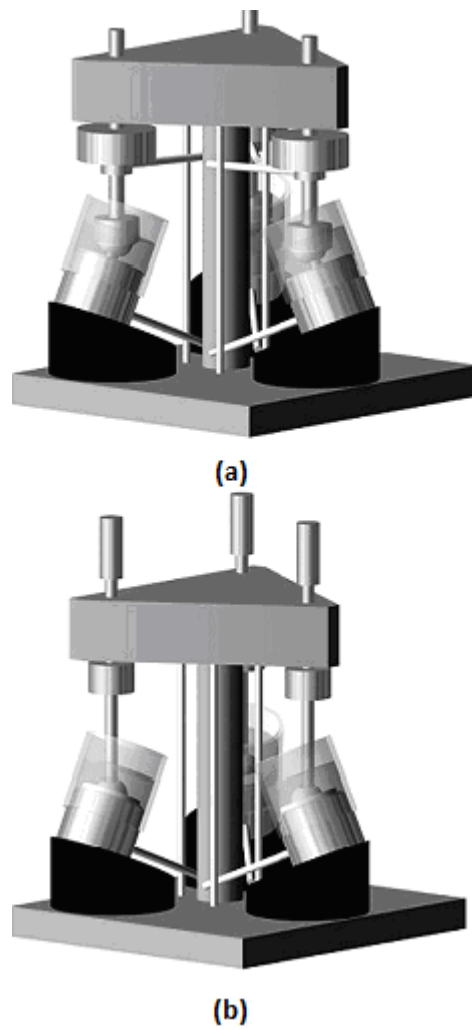
Paviršių atsparumas dilimui nėra medžiagos būdinga savybė, bet priklauso nuo sistemos kintamųjų, pavyzdžiui, darbo sąlygų, kontrapaviršių tipo, aplinkos ir t.t. idealiu atveju kiekviena nauja ortopedinė medžiaga turėtų būti charakterizuojama vertinant jos dėvėjimosi savybes prietaisais, kurie skirti simuliuoti žmogaus klubo sąnario tribologines sąlygas ir tokiu būdu geba „pašalinti“ nepageidaujamas medžiagų savybes, kurios galėtų įtakoti dėvėjimosi procesą.

Dviejų laboratorinio dėvėjimosi testo įranga yra naudojama atlikti tribologinius tyrimus:

- Dėvėjimosi atrankos prietaisai (greiti testai), kurie tiria tik dangų mechanines savybes (1.16 pav.).
 - Sąnarių dėvėjimosi prietaisai, kuriuose testuojami protezai, simuliuojant natūralias fiziologines sąlygas. Šie prietaisai dar vadinami klubo sąnarių dėvėjimosi stimulatoriais (1.17 pav.)
- Toliau darbe bus nagrinėjami dėvėjimosi atrankos prietaisai bei metodai.



1.16 pav. Smeigė ant disko dėvėjimosi atrankos prietaisas [1]



1.17 pav. Dviejų tipų klubo sąnario dėvėjimosi stimuliatorių pavyzdžiai: (a) anatominis ir (b) atvirkštinės pozicijos [1]

1.4. Dangų mechaninių savybių nustatymo technologijos

Dangų mechaninėms savybėms nustatyti yra naudojamos kelios technologijos:

- Calo bandiklis: dangos storio testas.
- Brėžimo bandiklis: dangos sukibimo testas.
- Pin on disk bandiklis: dėvėjimosi ir trinties koeficiento testas.

Tribometras

Tribometras – tai prietaisas, kuris matuoja trintį ant dangos paviršiaus. Tribometras yra bendras pavadinimas, suteiktas mašinai ar prietaisui su kuriuo atliekami dangos dėvėjimosi testai, trinties bei tempimo simuliacijai [26].

Dažnai tribometrai turi specifines funkcijas ir yra pagaminami gamintojų, kurie nori išbandyti ir ištirti savo produktų ilgaamžiškumą. Kaip pavyzdį galime paimti ortopedinių implantų gamintojus. Gamintojai skiria daug piniginių lėšų tribometrų vystymui. Šie pagaminti tribometrai tiksliai atkuria judesius ir jėgas, kurie atsiranda žmogaus klubo sąnariuose jam judant. Taip ortopedinių implantų gamintojai gali atlikti greitą savo produktų dėvėjimosi bandymus.

Smeigė ant disko (Pino on disc) tribometras

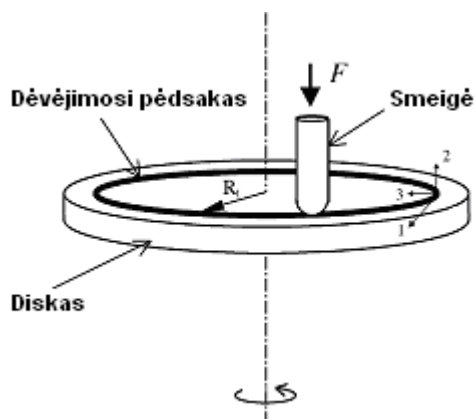
Dangos dėvėjimasis dėl slystančios smeigės, kuri kontaktuoja su besisukančiu disku, yra tipiškas procesas, kuris vyksta smeigės ant disko (pin-on-disk) testuose, naudojamuose tyrinėjant trintį ir dangos dėvėjimosi reiškinius [4]. Smeigės ant disko tribometras – tai prietaisas naudojamas nustatyti trinties koeficientą ir paviršių atsparumą dilimui [4]. Tribometras susideda iš stacionarios smeigės, kuri kontaktuoja su besisukančiu disku, dėl naudojamos atitinkamos apkrovos. Šio tribometro pavyzdys pateiktas 1.18 paveiksle.



1.18 pav. Smeigės ant disko mašina [4]

Smeigė paprastai būna sferinės formos, tačiau ji gali būti įvairios geometrinės formos. Smeigė simuliuoja skaitiklio paviršių.

Apkrova, pridėta prie smeigės ant disko, yra naudojama, kad išmatuotų slankaus atstumo trinties koeficientą. Disko nusidėvėjimas gali būti išmatuotas panaudojant Calo bandiklį.

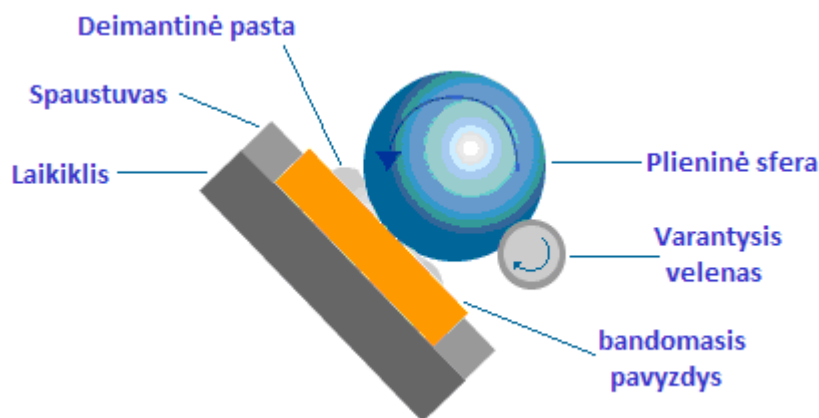


1.19 pav. Smeigės ant disko testo schema [12]

Calo bandiklis

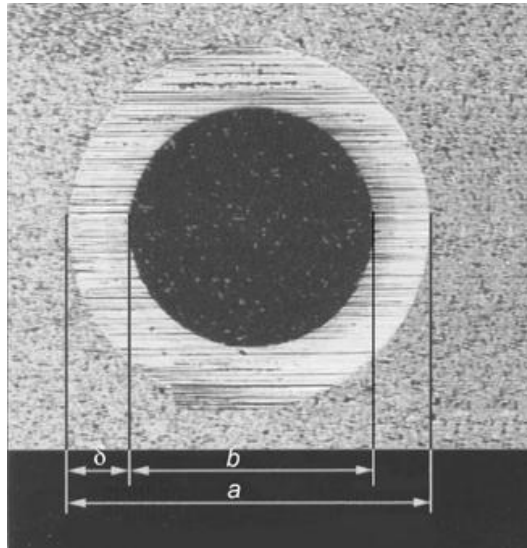
Dangos, kurių storis tipiška būna tarp 0,1 – 50 μm yra naudojamos įvairiose pramonės srityse, kad būtų pagerintos įrankių ar įvairių kitų produktų paviršiaus savybės. Calo bandiklis – tai greita, paprasta ir nebrangi įranga, naudojama dangų storumui matuoti. Taip pat Calo bandiklis yra žinomas kaip rutulio krateriklis ar dangų storumo bandiklis ir yra naudojamas matuoti dangos likutį po dilimo testo [17].

Calo bandiklis susideda iš testuojamo paviršiaus laikiklio ir žinomo skersmens plieninės sferos, kuri yra sukama besisukančio veleno, sujungto su varikliu. Grūdintas plieninis rutulys šlifuoja dangos paviršių. Kadangi dauguma dangų yra kietesnės už naudojamą plieninę sferą, todėl yra naudojama deimantinė pasta, kuri į sferos ir testuojamo paviršiaus sąlyčio zoną pateikiama panaudojant pipetę. Deimantinė pasta sumažina laiko tarpą, kuris reikalingas atlikti plonos dangos dėvėjimosi testą. Taip atsitinka dėl to, kad deimantinė pasta pasižymi šlifavimo savybėmis. Calo bandiklio funkcinė schema pateikta 1.20 paveiksle [6].



1.20 pav. Calo bandiklio funkcinė schema [6]

Elektros variklis paleidžia varantįjį veleną, kuris perduoda sukamąjį judesį į plieninę sferą. Lankstus įrankinis aptaisas testuojamąjį paviršių leidžia nustatyti jį bet koku kampu į plieninę sferą. Priklausomai nuo testuojamo paviršiaus pavyzdžio, gali atsirasti įvairūs šlifavimo raštai, pavyzdžiui, koncentriniai apskritimai (1.21 pav.)([17]).



1.21 pav. Nusidėvėjusio sferinio kraterio vaizdas iš viršaus [17]

Atlikus šį testą ir žinant rutulio skersmenį ($2R$) dangos storis h apskaičiuojamas taip [17]:

$$h = \frac{a^2 - b^2}{8R} = \frac{\frac{a+b}{2} \cdot \frac{a-b}{2}}{2R} = \frac{x \cdot y}{2R}, \quad (1.2)$$

čia a ir b – nusidėvėjusių sferinių įdubų skersmenys, μm .

$2R$ – sferiniu rutulio skersmuo, mm

Dangos dilimo koeficientas k apskaičiuojamas taip [17]:

$$k = \frac{V}{F \cdot S}, \quad (1.3)$$

čia V – nusidėvėjusios dangos kiekis.

F – sferinio rutulio svoris, veikiantis į substrato pagrindą, g.

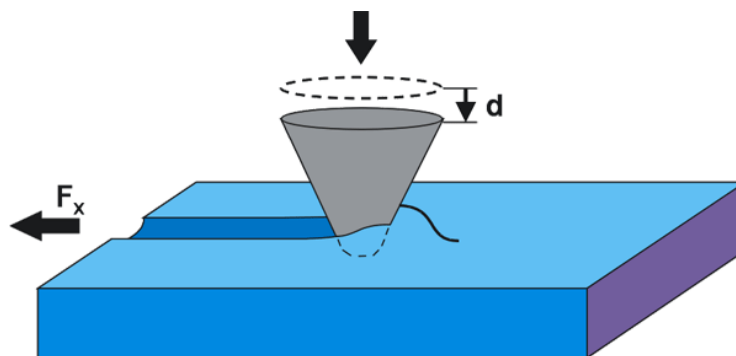
S – dėvėjimosi kelias, μm .

Šis testas naudojamas taip pat:

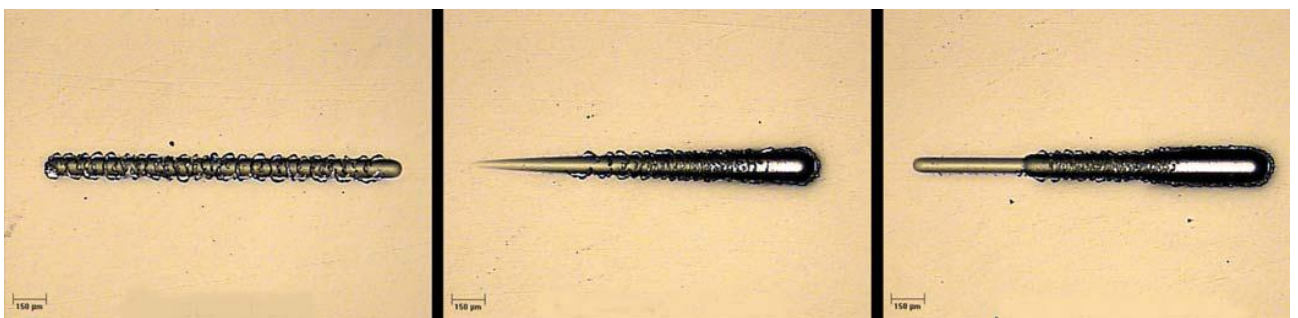
1. Dangos sukibimo stipriui nagrinėti.
2. Nagrinėti dangos dėvėjimosi elgesį.

Brėžimo bandiklis

Brėžimo testeris skirtas plonų dangų adhezijai bei kietumui tirti. Įrenginyje bandinys yra brėžiamas indentoriumi, laipsniškai didinant normalinę jėgą (apkrovą). Realio laiku registruojamas indentoriaus poslinkis, normalinė jėga ir atsiradusi tangentinė (trinties) jėga. Staigus tangentinės jėgos šuolis nurodo dangos ardymo pradžios vietą, pagal kurią galima sužinoti normalinę jėgą. Vėliau bandinį fotografuojant pro mikroskopą, analizuojamas dangos ardymo tipas bei optiškai išmatuojamas griovelio plotis skirtingose brėžimo pėdsako vietose. Įbrėžtą bandinį skenuojant AFM, galima įvertinti griovelio gylį skirtingose brėžimo pėdsako vietose. Susiejus normalinę jėgą ir griovelio plotį (arba jo gylį), galima nustatyti dangos kietumą. Matuojant maksimalią normalinę jėgą iki ardymo, galima palyginti keleto bandinių adhezijos stiprumą. Taip pat galima apskaičiuoti dangos trinties su žinomos medžiagos indentoriumi koeficientą [5].



a



b

1.22 pav. Brėžimo testo atlikimo schema (a) ir trys pagrindiniai brėžimo režimai esant pastovios apkrovai, progresinei apkrovai ir pavienei apkrovai (iš kairės į dešinę) (b) [24]



1.23 pav. Brėžimo bandiklis [5]

1.5. Atliktos analizės apibendrinimas, problemos ir tyrimo užduočių formulavimas

Klubo sąnario endoprotezavimui naudojamos metalinės, keraminės bei polimerinės medžiagos. Pagrindiniai metalų lydiniai naudojami klubo sąnario gamybai yra šie:

- austenitinis nerūdijantis plienas;
- titanas ir jo lydiniai;
- kobalto lydiniai

Kadangi metaliniai klubo sąnario protezo elementai turi pasižymėti biosuderinamumu, atsparumu korozijai, dideliu statiniu atsparumu, atsparumu nuovargiui bei mechaniniams smūgiams, todėl titanas ir jo lydiniai yra pirmo pasirinkimo medžiaga gaminant implantus. Šis metalas pasižymi dideliu atsparumu korozijai dėl savo oksidavimosi savybių, tai pat jis yra chemiškai inertiškas, netirpus ir netoksiškas, todėl biologiškai suderinamas. Titanas yra palyginti lengvas ($4,5 \text{ g/cm}^3$), mažai laidus šilumai, plastiškas metalas (du kartus plastiškesnis už nerūdijantį plieną bei Co-Cr-Mo), todėl labai yra svarbi implanto konstrukcija tinkamam krūvio paskirstymui. Todėl yra naudojami titano lydiniai tokie kaip Ti-4Al-V, Ti-13Zr-13Nb, kad pagerinti implantų tvirtumą, o dėl biosuderinamumo šie titano lydiniai padengiami grynų titanu ar kitokia paviršiaus danga.

Klubo sąnario endoprotezo komponentų gamyboje labai plačiai naudojama keramika:

- aliuminio oksido keramika;
- cirkonio oksido;
- beoksidė keramika (silicio nitritas ir silicio karbidas).

Aliuminio keramika turi išskirtinai mažą trinties koeficientą, todėl tinka atraminių paviršių gamybai. Aliuminio oksidas pasižymi puikiu biosuderinamumu ir jo senėjimas nepadidina lūžio rizikos. Tačiau jis turi žemą įtempimų intensyvumo ribą ir stiprumą lūžiams.

Cirkonio keramika pasižymi du tris kartus didesniu atsparumu lenkimams ir atsparumu lūžiams.

Silicio nitrido keramika pasižymi dideliu mechaniniu patvarumu. Atlikti klinikiniai tyrimai nustatė, kad silicio nitridas yra biosuderinamas ir nesukelia neigiamų biologinių reakcijų audiniuose. Šiuo metu vyksta klinikiniai bandymai, kurių metu yra tiriamas silicio nitrido keramikos pritaikymas THA.

Tankus silicio karbidas, pagamintas karšto arba karšto izostazinio presavimo būdu, taip pat pasižymi didesniu tvirtumu ir kietumu nei aliuminio oksido keramika, tačiau atsparumas lūžiams yra panašus kaip ir Al_2O_3 . Nors SiC turi geras mechanines savybes ir kietumą, tačiau koroziškumas ir dėvėjimosi ypatybės fiziologinėje aplinkoje yra nežinomos.

Implantų gamyboje yra naudojama daug polimerinių medžiagų (PMMA, PPF ir kt.), tačiau daugiau nei 40 metų klubo sąnario endoprotezų gamyboje yra naudojamas aukštos molekulinės masės polietilenas (UHMWPE). Iš jo yra gaminamas klubo sąnario gūžduobės įdėklas. Jis pasižymi mažu trinties koeficientu, geru biosuderinamumu, lubrikantinėmis savybėmis, tačiau turi mažesnę atsparumą lūžiams.

Klubo sąnario endoprotezavimo vystymasis palietė keletą problemų. Tai – implantuojamo komponento dizainas, fiksavimo būdas, metalurginės jo savybės, besitrinantys paviršiai ir jų atsparumas dėvėjimuisi. Pastarojo dešimtmečio literatūroje daug rašoma apie sąnariinių paviršių dėvėjimosi pasekmes – osteolizę ir mechaninio tvirtinimo komponentų išlikimą. Osteolizė suprantama kaip kaulo tirpimas aplink implantą arba masyvus cistinės granuliuotos formavimasis. Kaulo tirpimas aplink implantuotus klubo sąnario komponentus yra viena šių dienų endoprotezavimo chirurgijos aktualijų, sąlygojančių mechaninio tvirtinimo endoprotezo tarnavimo laiką. Manoma, jog polietileno dėvimasis yra viena esminių osteolizės priežasčių [14]. Tačiau osteolizė priklauso nuo daugelio veiksnių: amžiaus, lyties, svorio, gūžduobės komponento fiksavimo būdo, šio komponento medžiagos ir sterilizacijos metodo, endoprotezo galvos medžiagos, jos skersmens, stiebo fiksacijos, gūžduobės komponento išorinio posvyrio, priekinio pasisukimo, endoprotezo galvos sukimo centro, t. y. komponento lateralizacijos, medializacijos, aukščio padėties ir dar daugelio kitų priežasčių [29]. Tačiau ne vienas iš paminėtų rodiklių nėra kategoriškai tiesiogiai priklausomas nuo polietileno nusidėvėjimo greičio [9]. Yra žinoma ir paradoksalių situacijų, kai osteolizė aptinkama nesant akivaizdaus polietileno nusidėvėjimo ir atvirkščiai, kai nusidėvėjimas akivaizdus, tačiau osteolizės požymių nėra. Mechaninio ar mišraus tvirtinimo endoprotezavimo rezultatai jauniems ar vidutinio amžiaus pacientams yra įvairūs. Endoprotezų išlikimas po 15 metų svyruoja nuo 70 iki 98 procentų

Vieną iš kontaktuojančių elementų gaminant iš plastmasės ir jos kontaktuojantį paviršių dengiant metalo ir keramikos kombinuotų sluoksnių dangomis yra žymiai padidinamas kontakto paviršius, sumažinami įtempimai ir iš esmės padidėja atsparumas dilimui. Ši kombinacija gali būti taikoma ten, kur reikia padidinti besitrinančių ir riboto tepimo detalių ilgaamžiškumą, slopinti

virpesius ir smūgius. Be to šios medžiagos gali būti naudojamos endoprotezams ir kitiems implantams gaminti.

Atsižvelgiant į atliktą medžiagų, naudojamų klubo sąnario endoprotezavimui analizę, galime daryti išvadą, kad UHMWPE panaudojimas kelia problemų klubo sąnario endoprotezo komponentų ilgaamžiškumui. Todėl tolimesniame darbe numatoma:

- Išanalizuoti kokie metalų lydiniai bei keramika turi geriausias sukibimo su polietilenu savybes;
- Sudaryti eksperimento atlikimo metodiką (dangų padengimą ant polietileno naudojant magnetroninio dulkinimo metodą) ir atlikti tyrimus trinties stende;
- Nustatyti, kuri danga išsilaikė geriau po 5000 darbo ciklų.

2. TEORINIS EKSPERIMENTO PAGRINDIMAS

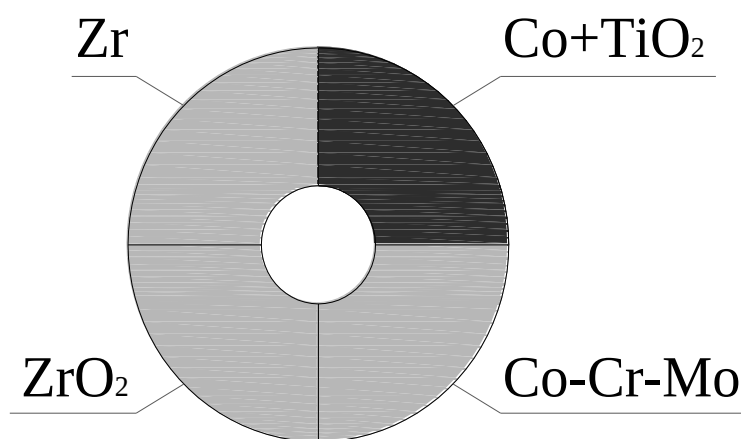
2.1. Eksperimento atlikimo metodika

Ankstesnių mokslinių darbų analizė parodė, kad polietilenas yra retai dengiamas kitomis dangomis. Tačiau M. Mariūnas, A. Šešok. „Research of artificial joints coatings obtained by using a magnetronic method“ Journal of Vibroengineering, 2007 moksliniame straipsnyje buvo atliekamas polietileno padengimas įvairiomis bioinertinėmis medžiagomis. Tačiau šiame darbe atlikti tik preliminarūs tyrimai – trinties bandymai iki 2500 ciklų – tai labai mažai, nes sąnariams judant ciklų susidaro žymiai daugiau, be to, galima panaudoti daugiau įvairių dangų.

Šiame straipsnyje atliktų rezultatų pagrindu išrinkome pirminiuose bandymuose geriausius rezultatus parodžiusias dangas (t. y. patvariausias dangas): Zr, Co-Cr-Mo, Co+TiO₂ ir dar papildomai dengiame ZrO₂, nes jis vis dažniau naudojamas implantams gaminti [16].

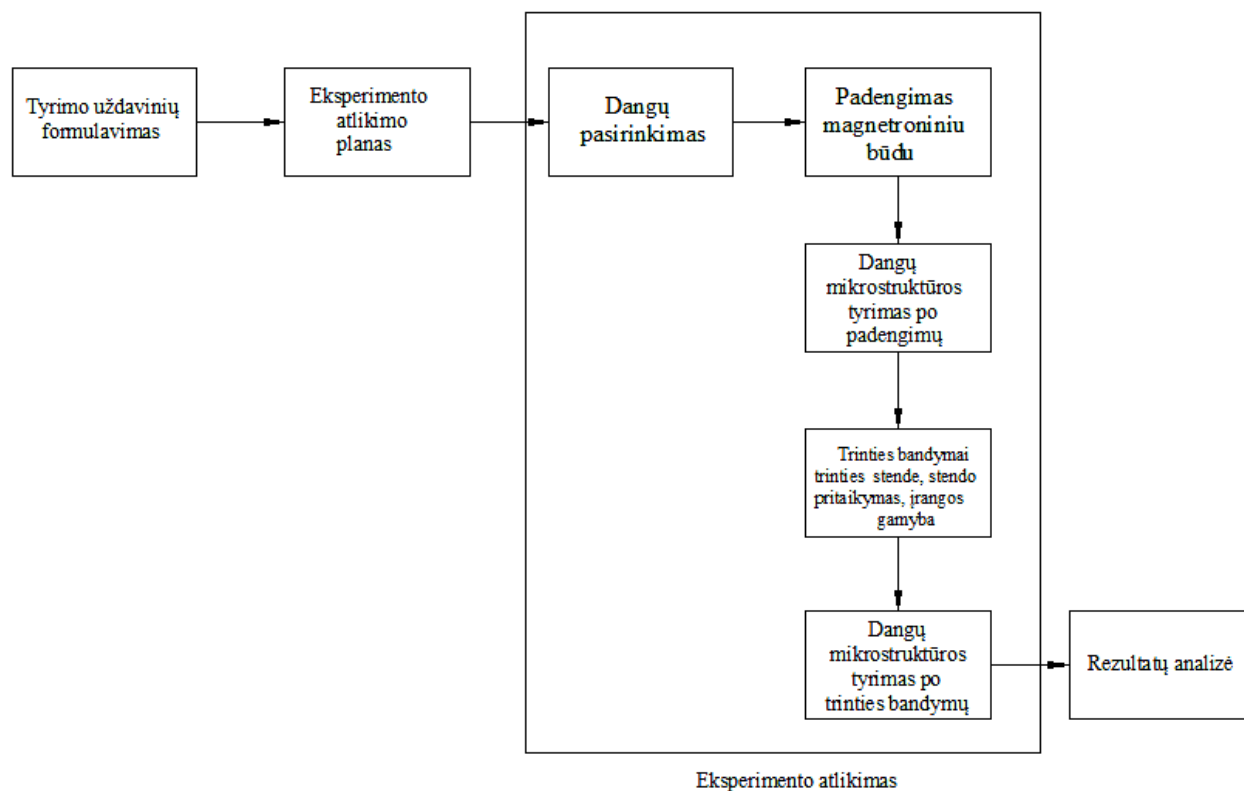
Tyrimų tikslas – atlikti medicininės paskirties aukštos molekulinės masės polietileno (Chirulen (ISO 5834-2, POLY Hi Solidur MediTECH firmos) padengimus, atlikti trinties bandymus trinties stende, patikrinti skenuojančio zondo mikroskopu dangų mikrostruktūrą po dangų padengimo ir po trinties bandymų bei nustatyti, kuri danga išsilaikė geriau po 5000 darbo ciklų.

Kaip ir anksčiau minėjome, bus naudojami keturi polietileno padengimai (2.1 paveikslas). Šių dangų storis bus 2 μm.



2.1 pav. Polietileno bandinukas, padengtas keturiomis dangomis

Eksperimento atlikimo schema pateikta 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Eksperimento atlikimo schema

Dangų formavimo metodas – magnetroninis dulkinimas. Šis metodas pasirinktas todėl, kad padengimas vyksta 70°C temperatūroje, todėl polietileno cheminės bei fizikinės savybės nesikeičia (jo lydymosi temperatūra nuo 144 °C iki 152 °C), o plazminis padengimas šiuo atveju netinka, nes vyksta pešant aukštesnėms temperatūroms.

Naudojamas 3 šaltinių magnetroninio dulkinimo įrenginys SCM (Puslaidininkinių fizikos institutas).



2.3 pav. 3 šaltinių magnetroninio dulkinimo įrenginys SCM [30]

Tolesniame dangų dėvėjimosi tyrime dangų mikrostruktūra tiriama „Digital Instruments“ firmos skenuojančio zondo mikroskopu *Dimension 3100*, kurio skiriamoji geba 5 nm.

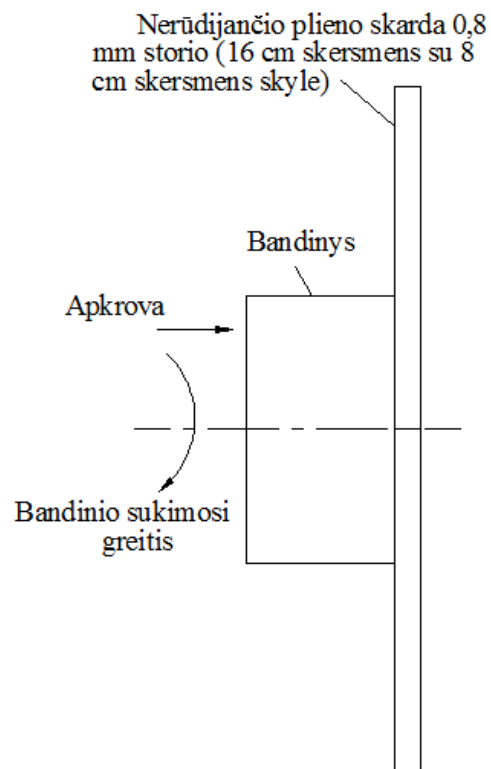


2.4 pav. „Dimension 3100“: skiriamoji geba 5 nm [25]

Dangų dėvėjimosi tyrimai atliekami trinties stende. Apačioje yra pateikiamas trinties stendas bei principinė jo schema (2.5 ir 2.6 paveikslai).



2.5 pav. Trinties stendas



2.6 pav. Trinties stendo principinė schema

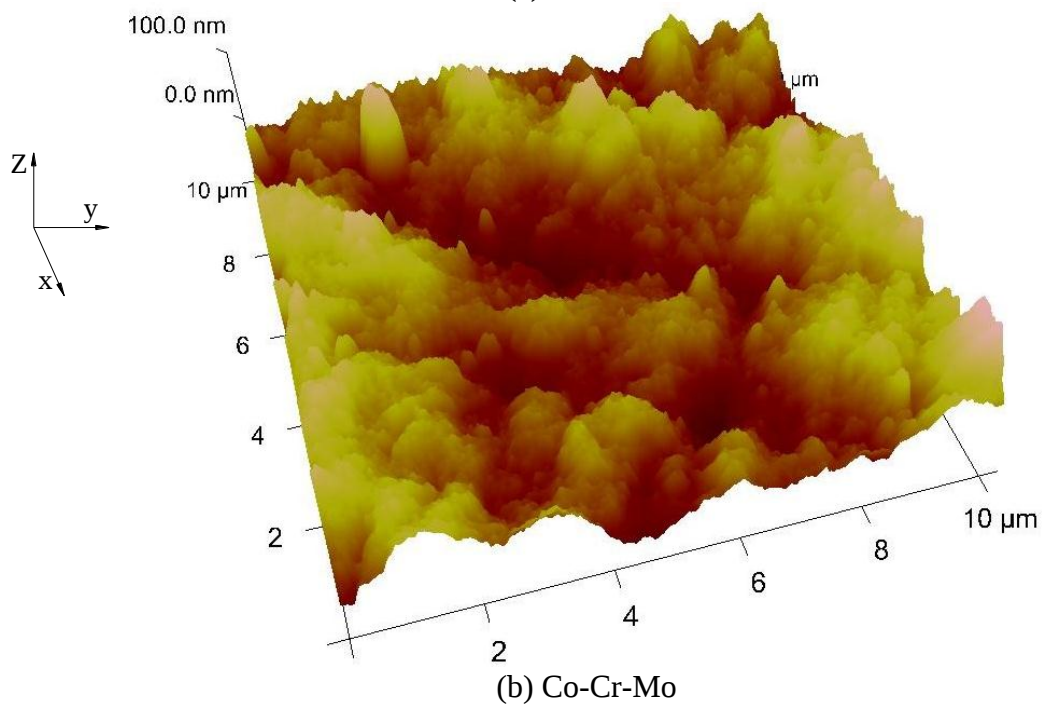
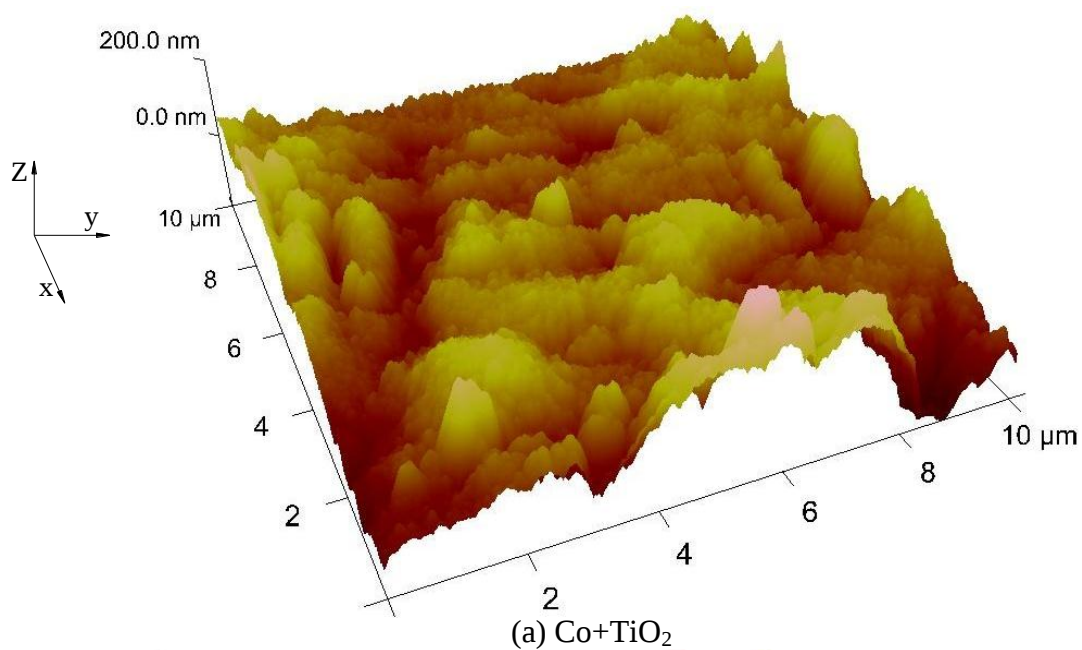
Trinties tyrimo metu buvo atlikti tokie supaprastinimai:

- Trintis vyko vertikalioje plokštumoje.
- Bandiniai trinami esant vienodoms darbo sąlygoms (laikas, apkrova, tepimas).
- Tepimui buvo naudojamas 15 % polivinilpirolidonas.
- Atliktų ciklų skaičius nustatomas pagal variklio apsisukimus (aps./min) ir pagal laiką.

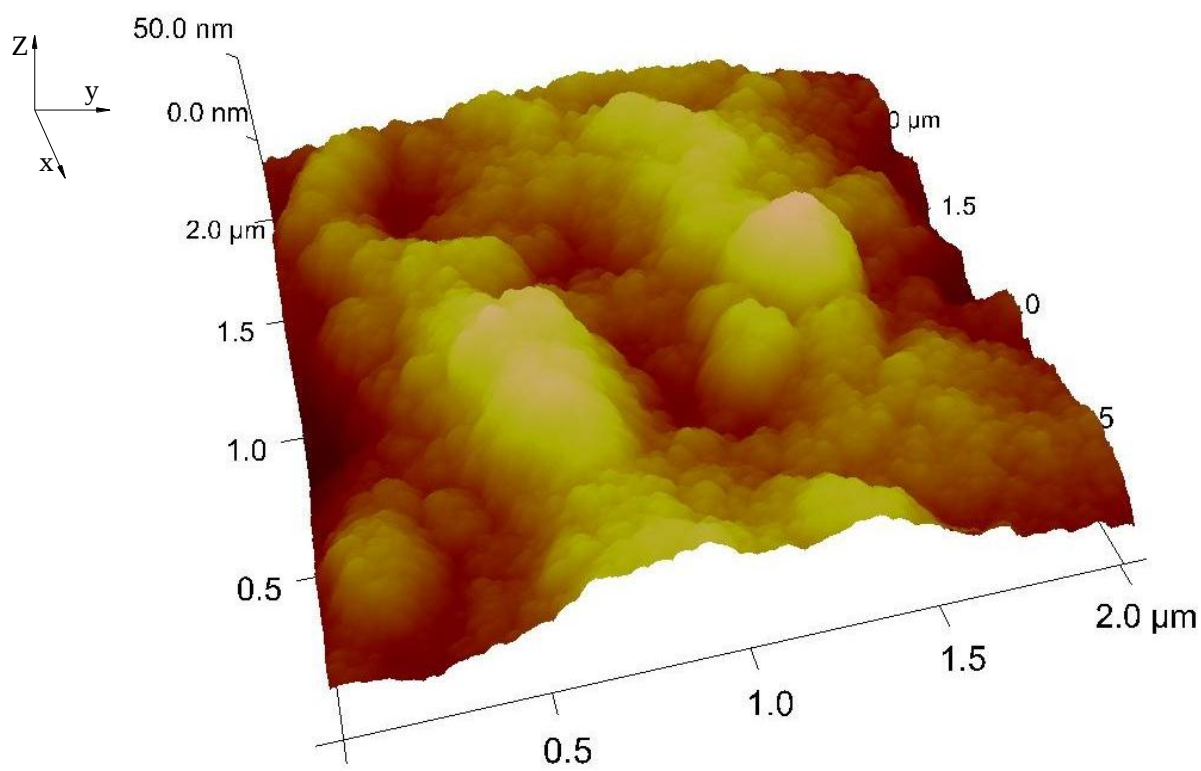
3. EKSPERIMENTAS IR JO REZULTATŲ ĮVERTINIMAS

3.1. Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂ dangų, padengtų ant UHMWPE, mikrostruktūros analizė

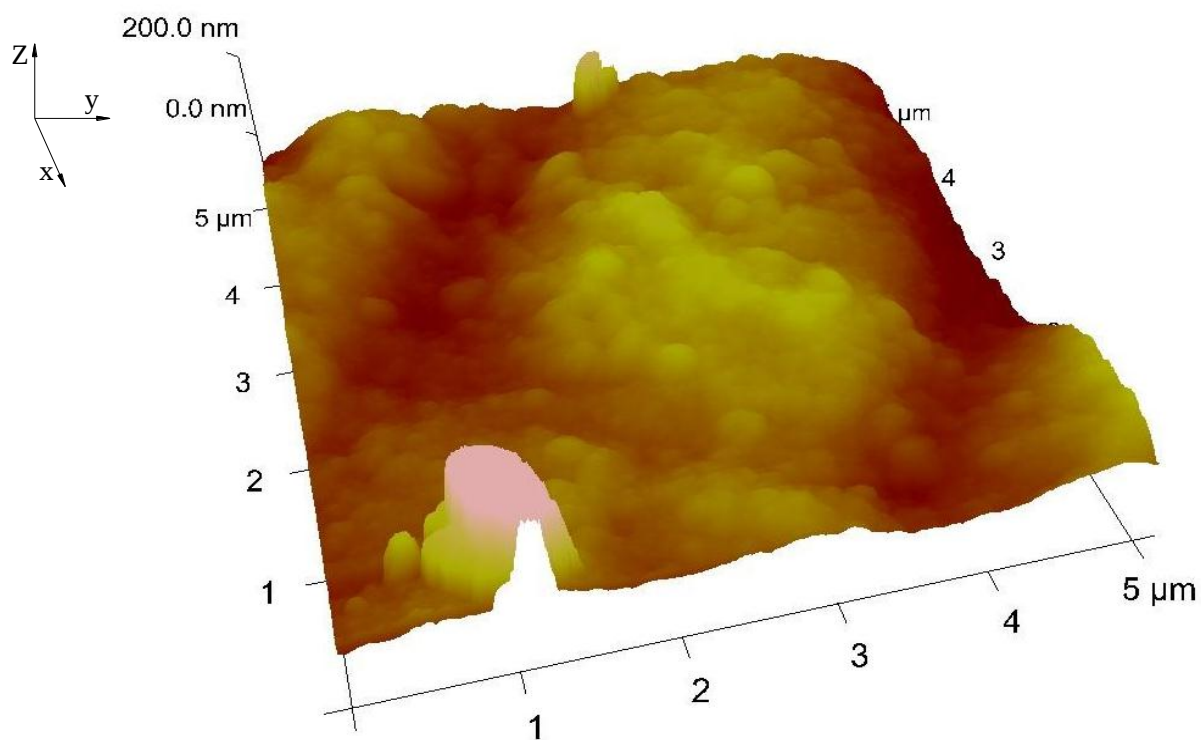
Magnetroniniu dulkinimo metodu ant UHMWPE bandinuko padengiamos Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂ (jų storis 2 μm) dangos. Šių dangų mikrostruktūros analizė atliekama skenuojančio zondo mikroskopu *Dimension 3100* (3.1 pav. ir 3.2 pav.).



3.1 pav. Dangų Co+TiO₂ (a), Co-Cr-Mo (b) morfologijos nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu



(a) Zr



(b) ZrO₂

3.2 pav. Dangų Zr (a), ZrO₂ (b) morfologijos nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu

Analizuojant skenuojančio zondo mikroskopu gautas dangų paviršiaus nuotraukos (3 pav.), nustatyta, kad stambiausios grūdelių sankaupos susidaro Co-Cr-Mo dangoje (apie 2 μm ilgio, 7 μm pločio ir 10 nm aukščio). Mažiausiai šiurkštus, tačiau su didelėmis grūdelių sankaupomis yra Zr dangos paviršius (1,5×1,7 μm). Cirkonis yra žinomas kaip kristalinės struktūros smulkinimo agentas ir rodo ypač gerą grūdėtos struktūros rafinavimo efektą. Palyginti mažai šiurkštus yra ZrO₂ dangos paviršius (3,2×2,5 μm), tačiau dangos struktūra sudaryta iš stambių grūdelių. Danga Co+TiO₂ yra vidutinio šiurkštumo su 4,5×4,5 μm grūdelių sankaupomis. Nustatyta, kad po padengimo magnetroniniu būdu:

- Co+TiO₂ dangos grūdelių dydžiai yra nuo 50 nm iki 200 nm, pakankamai šiurkštus paviršius;
 - Co-Cr-Mo dangos grūdelių dydžiai nuo 20 nm iki 100 nm ovalo formos, aiškiai išsiskiriančios aštrių formų nelygumai;
 - Zr dangos grūdelių dydžiai nuo 8 nm iki 50 nm, tai mažiausio grūdėtumo ir šiurkštumo paviršius.
 - ZrO₂ dangos grūdelių dydžiai nuo 85 nm iki 200 nm, pakankamai šiurkštus paviršius.
- Grūdelių dydžio vidutinės reikšmės pateiktos 3.1 lentelėje.

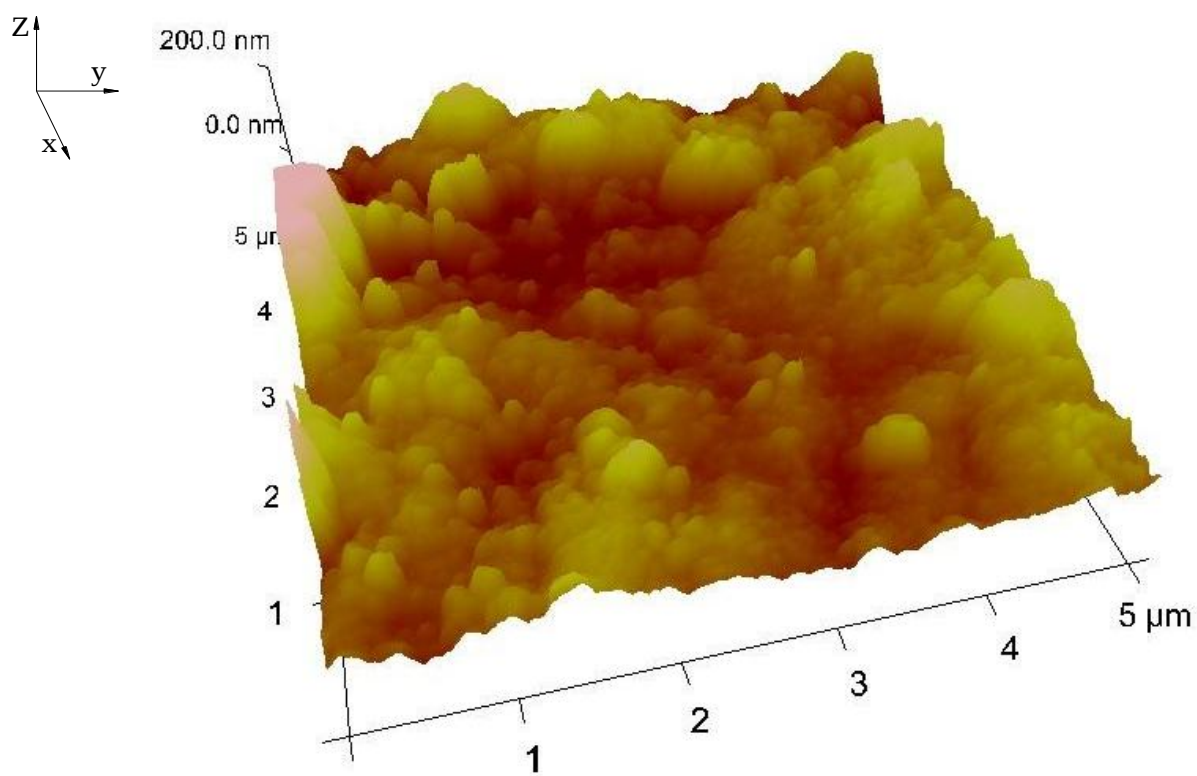
3.1 lentelė. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės, nm

Dangos							
Co+TiO ₂		Co-Cr-Mo		Zr		ZrO ₂	
Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm	
min	max	min	max	min	max	min	max
50	200	20	100	8	50	85	200

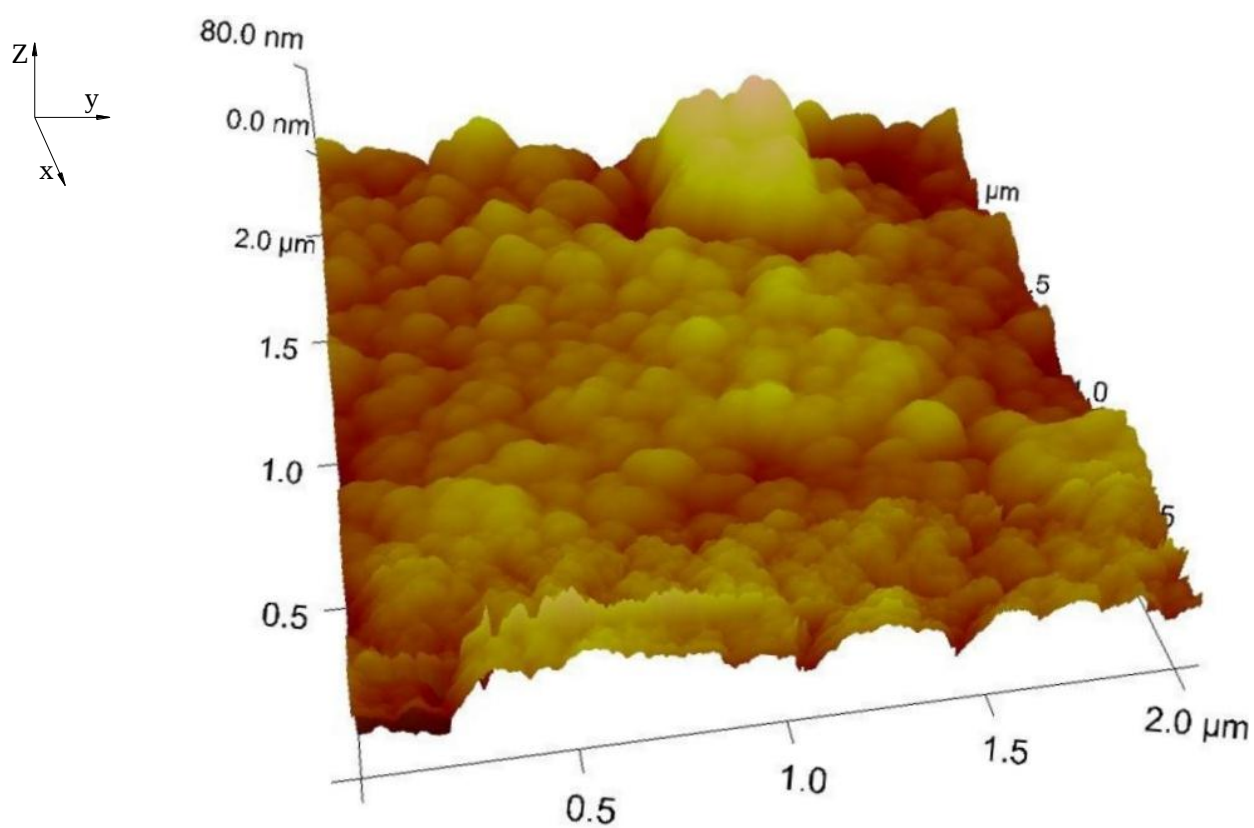
Ilgaamžiškumo bandymų metu ciklų skaičius buvo pakartotas 5000 kartų, o apkrovos dydis buvo 200 N.

3.2. Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂ dangų, padengtų ant UHMWPE, mikrostruktūros analizė po trinties stende atliktų bandymų

Atlikus Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂ dangų ilgaamžiškumo tyrimus trinties stende ir ištyrus šių dangų mikrostruktūrą skenuojančio zondo mikroskopu buvo gautos keturios nuotraukos (3.3 ir 3.4 paveikslai).

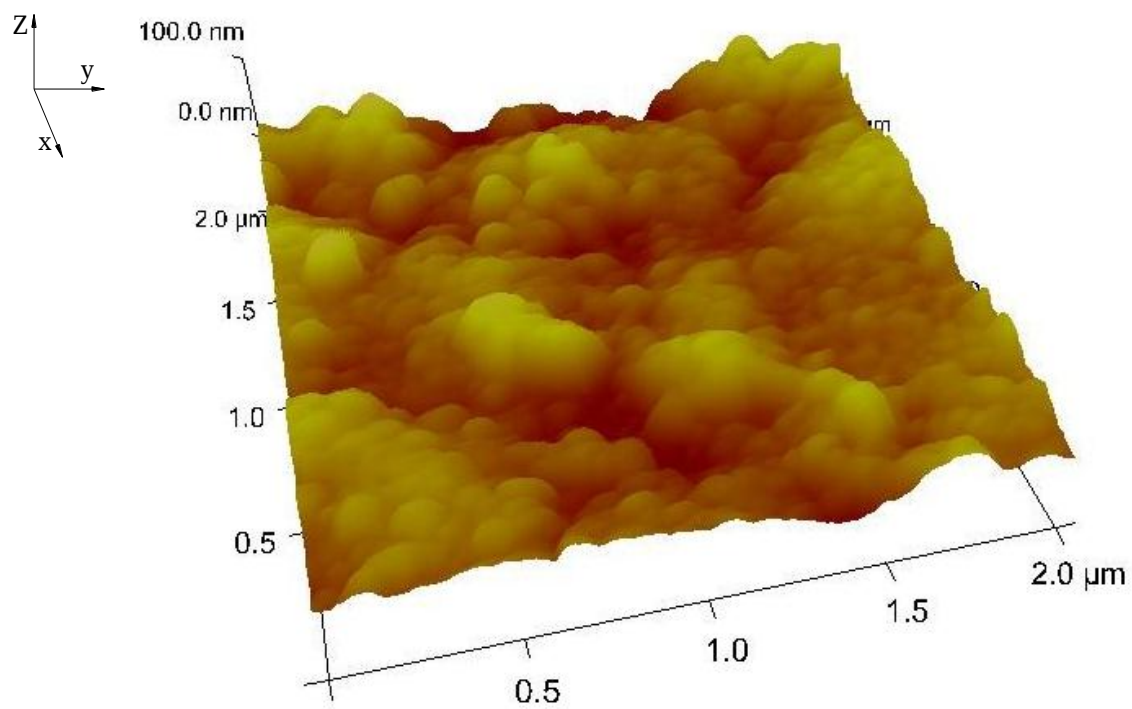


(a) Co+TiO₂

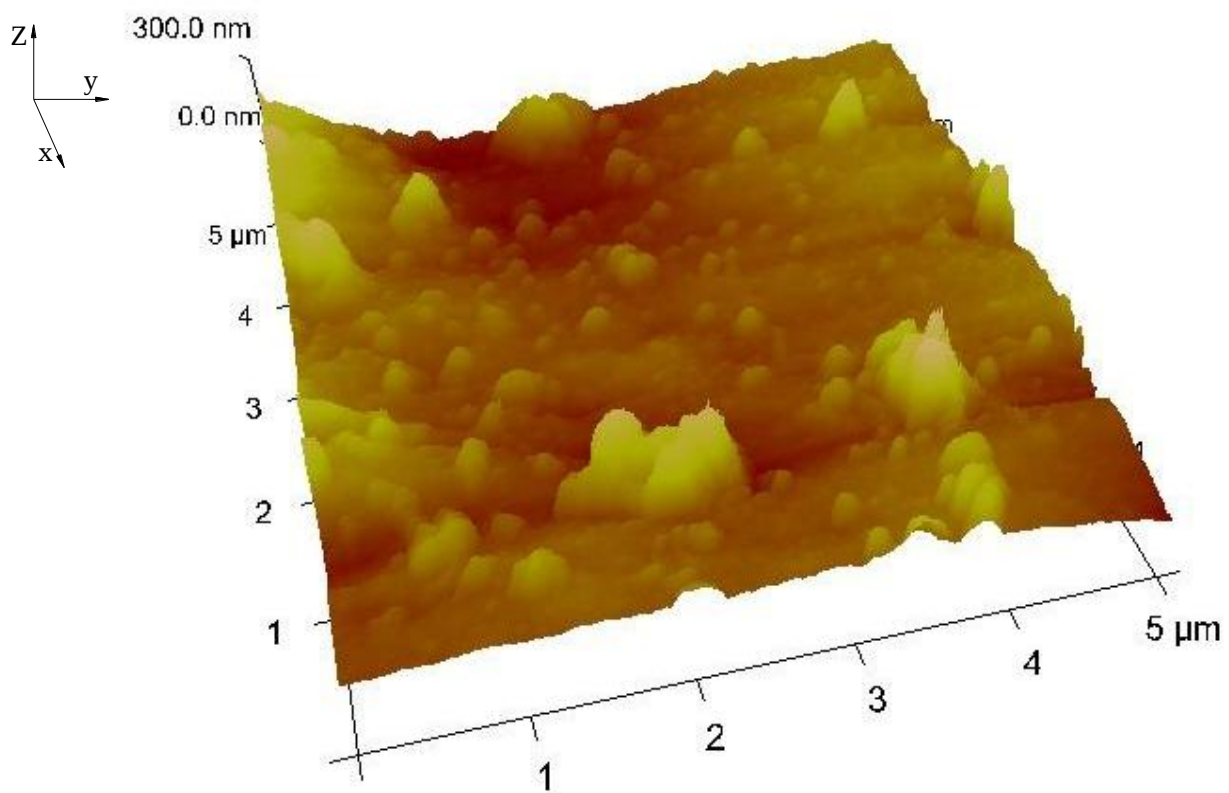


(b) Co-Cr-Mo

3.3 pav. Dangų Co+TiO₂ (a), Co-Cr-Mo (b) morfologijos nuotraukos, padarytos po trinties bandymų skenuojančio zondo mikroskopu



(a) Zr



(b) ZrO₂

3.4 pav. Dangų Zr (a), ZrO₂ (b) morfologijos nuotraukos, padarytos po trinties bandymų skenuojančio zondo mikroskopu

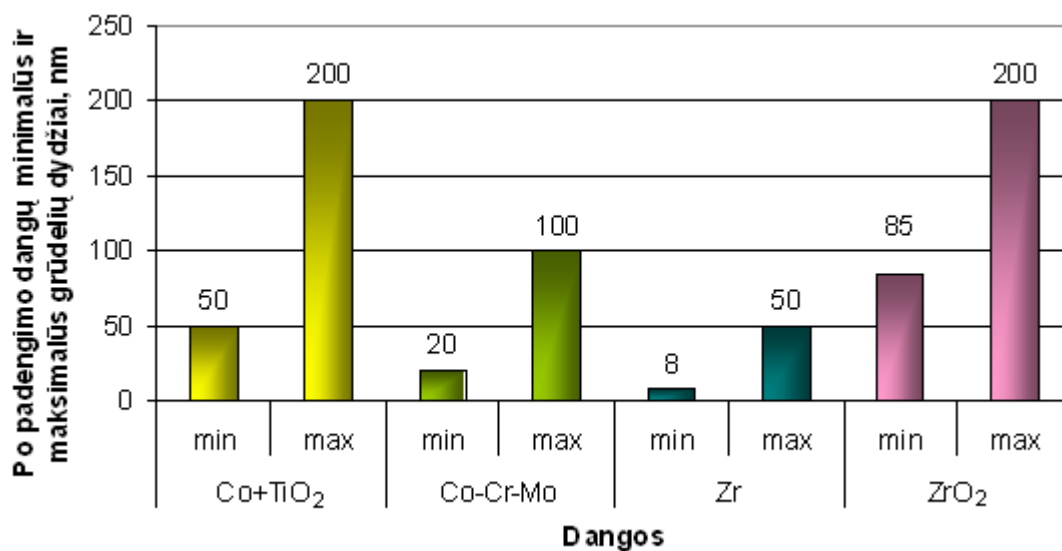
Analizuojant, po trinties stende atliktų tyrimų, skenuojančio zondo mikroskopu gautas dangų: Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂, nuotraukas, nustatyta, kad geriausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo Co+TiO₂ danga, nes nepakito jos grūdėtumas ir grūdelių dydis (grūdelių dydis yra 50 nm iki 200 nm). Prasčiausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo ZrO₂, nes iš SZM nuotraukos matyti, kad šios medžiagos paviršius labiausiai nusidėvėjo ir jo mažiausiai išliko ant UHMWPE. Anksčiau aprašytos mažiausio grūdėtumo ir šiurkštumo Zr dangos grūdėtumas po trinties bandymų padidėjo. Grūdelių dydis padidėjo du kartus (grūdelių dydis yra nuo 20 nm iki 100 nm). Šį pokytį sąlygojo dangos nusidėvėjimas. Co-Cr-Mo dangos paviršius nusidėvėjo 20 % (grūdelių maksimalus dydis 80 nm). Grūdelių forma suapvalėjo, nes trinties metu nudilo aštrių formų nelygumai. Tokiu būdu sumažėjo dangos šiurkštumas.

Grūdelių dydžio vidutinės reikšmės pateiktos 3.2 lentelėje.

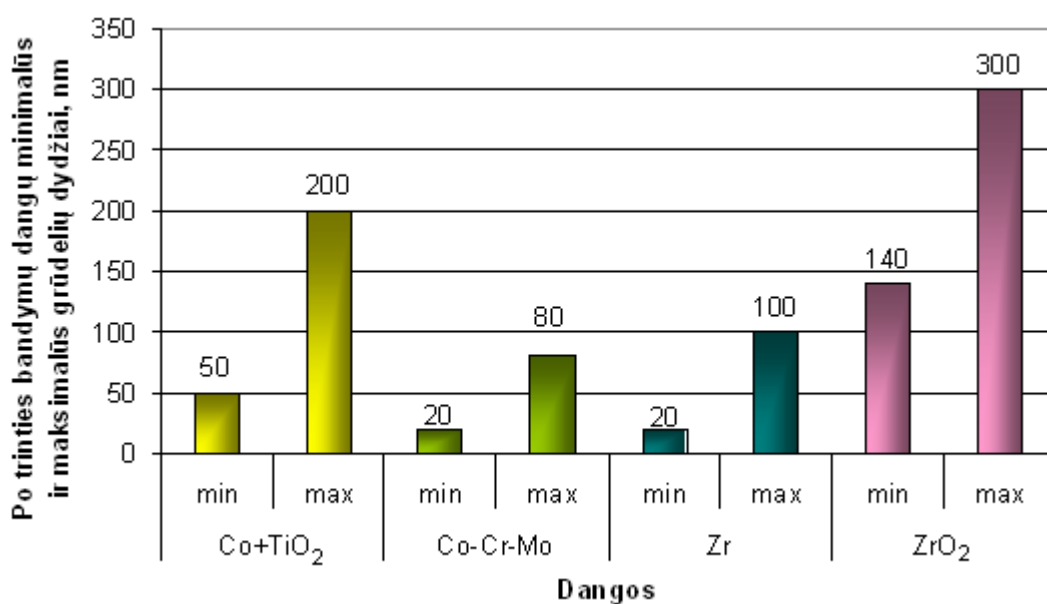
3.2 lentelė. Po trinties bandymų likusių dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės, nm

Dangos							
Co+TiO ₂		Co-Cr-Mo		Zr		ZrO ₂	
Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm	
min	max	min	max	min	max	min	max
50	200	20	80	20	100	140	300

Prieš ir po atliktų trinties bandymų dangų grūdelių dydžių vidutinių reikšmių palyginimo diagramos pateiktos 3.5 pav. ir 3.6 pav.



3.5 pav. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės prieš trinties bandymus



3.6 pav. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės po trinties bandymų

Taigi palyginus skenuojančio zondo mikroskopu gautas prieš ir po trinties bandymų dangų mikrostruktūros morfologines nuotraukas, galime teigti, kad geriausią patvarumą ir didžiausią atsparumą dilimui pademonstravo Co+TiO₂ danga.

IŠVADOS

1. Atlikta mokslinės literatūros analizė parodė, kad dirbtinio klubo sąnario komponentų gamybai naudojama daugybė įvairių medžiagų: metalai ir jų lydiniai (titanas ir jo oksidas, nerūdijantis plienas, kobalto chromo molibdeno lydinys ir kt.), keramika (aliuminio oksidas, cirkonio oksidas ir t. t.) bei polimerinės medžiagos.

2. Atsižvelgiant į atliktą medžiagų, naudojamų klubo sąnariui endoprotezuoti, analizę, galima daryti išvadą, kad UHMWPE panaudojimas kelia problemų klubo sąnario endoprotezo komponentų ilgaamžiškumui.

3. Darbe aprašyti implantų dangų gamybos metodai, klubo sąnario tribologija bei išanalizuotos dangų mechaninių savybių nustatymo technologijos.

4. Atlikus mokslinės literatūros analizę pasirinktos geriausios savybės pademonstravusios medžiagos, kuriomis magnetroninio dulkinimo metodu bus padengiamas polietileno bandinukas: Zr, Co-Cr-Mo, Co+TiO₂ ir dar papildomai dengiama ZrO₂, nes jis vis dažniau naudojamas implantams gaminti.

5. Analizuojant skenuojančio zondo mikroskopu gautas dangų paviršiaus nuotraukas nustatyta, kad stambiausios grūdelių sankaupos susidaro Co-Cr-Mo dangoje (apie 2 μm ilgio, 7 μm pločio ir 10 nm aukščio). Mažiausiai šiurkštus, tačiau su didelėmis grūdelių sankaupomis yra Zr dangos paviršius (1,5×1,7 μm). Palyginti mažai šiurkštus yra ZrO₂ dangos paviršius (3,2×2,5 μm), tačiau dangos struktūra sudaryta iš stambių grūdelių. Danga Co+TiO₂ yra vidutinio šiurkštumo su 4,5×4,5 μm grūdelių sankaupomis. Po trinties stende atliktų tyrimų nustatyta, kad geriausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo Co+TiO₂ danga, nes nepakito jos grūdėtumas ir grūdelių dydis (grūdelių dydis yra 50 nm iki 200 nm). Prasčiausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo ZrO₂, nes iš SZM nuotraukos matyti, kad šios medžiagos paviršius labiausiai nusidėvėjo ir jo mažiausiai išliko ant UHMWPE.

6. Analizuojant prieš ir po trinties stende atliktų tyrimų gautas skenuojančio zondo mikroskopu dangų morfologines nuotraukas, galima teigti, kad geriausią atsparumą dilimui ir patvarumą pademonstravo Co+TiO₂.

LITERATŪRA

1. Affatato S., Spinelli M., Zavolloni M., Mazzega-Fabbro C., Viceconti M. 2008. Tribology and total hip joint replacement: Current concepts in mechanical simulation, *Medical Engineering & Science* 30: 1305-1317.
2. Blunt L., Bills P., Jiang X., Hardaker C., Chakrabarty G. 2009. The role of tribology and metrology in the latest development of bio-materials, *Wear* 266: 424-431.
3. Bombac D., Brojan M., Krkovič M., Turk R., Zalar A. 2007. Characterization of titanium and stainless steel medical implants surfaces, *Materials and Geoenvironment* VOL 54, No 2: 151-164.
4. Bragolan C. R., O'Coner D. O., Lowenstein J. D., Jasty M., Biggs S. A., Harris W. H. 2001. A New Pin-on-Disk Wear Testing Method for Simulating Wear of Polyethylene on Cobalt-Chrome Alloy in Total Hip Arthroplasty, *The Journal of Arthroplasty* Vol 16, No. 5: 658-665.
5. Brėžimo bandiklis. Žiūrėta 2010 m. balandžio 16 d. [http://en.wikipedia.org/wiki/Scratch tester](http://en.wikipedia.org/wiki/Scratch_tester)
6. Calo bandiklis. Žiūrėta 2010 m. balandžio 13 d. <http://www.pvd-coatings.co.uk>
7. Christopher J. T. 2009. Sol-Gel Derived Hydroxyapatite, Fluorhydroxyapatite and Fluorapatite Coatings for Titanium Implants: summary of doctoral dissertation: restorative dental sciences, biomaterial and tissue engineering. UCL Eastman Dental Institute. London. 289 p.
8. Dreinhoefer K., Dieppe P., Til S, Grober-Gratz D., Floren M., Gunther KP., Puhl W., Brenner H. 2006. Indications for total hip replacement. *Ann Rheum Dis*, 26; Epub ahead of print.
9. Dumbleton J. H., Manley M. T., Edidin A. A. 2002. A literature review of the association between wear rate and osteolysis in total hip arthroplasty, *Arthroplasty* 17-5: 649-661.
10. Hughes M. D., Bartlett R. M. 2002. Performance analysis. *J Sports Sci*, 20(10): 735-7.
11. Jonų implantacija. Žiūrėta 2010 m. balandžio 16 d. <http://www.elektronika.lt>
12. Yan W., O'Donel N. P., Buso E. P. 2001. Numerical study of sliding wear caused by a loaded pin on a rotating disc, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50: 449-470.
13. Kryžminių jungčių polietilenas. Žiūrėta 2010 m. balandžio 16 d. http://www.totaljoints.info/polyethylene_for_total_hips.htm
14. Kurtinaitis J., Porvaneckas N., Kvedaras G. 2008. Pirminis endoprotezavimas naudojant becementes poryto paviršiaus gūžduobes pacientams, jaunesniems nei 60 metų. 9-14 metų rezultatai. *Medicinos praktika ir teorija* T. 14 (Nr. 4): 308-312.
15. Leeds P. A. Dearnley. 2000. A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements, *Proceedings/Institution of Mechanical Engineers* VOL 213 Part H: 107-135.

16. Mariūnas M., Šešok A. 2007. Research of artificial joints coatings obtained by using a magnetron method, *Vibroengineering* Vol. 9, Issue 2: 88-91.
17. Mikičič D., Kunosic A., Zlatanovic M. 2005. Contact Force Determination in Abrasive Wear Test, *Tribology in industry*, Volume 27, No 1&2: 34-37.
18. Niespodriana K., Junczyk K., Jurczyk M. 2008. The synthesis of titanium alloys for biomedical applications, *Advanced Materials Science* 18: 236-240.
19. Mohamed N. Rahaman, Aihuo Yao. 2007. Ceramic for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement, *The American Ceramic Society* 90[7]: 1965-1988.
20. Plazminis purškimas. Žiūrėta 2010 m. balandžio 4 d. <http://www.mie.utoronto.ca>
21. PVD. Žiūrėta 2010 m. balandžio 4 d. <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1558>
22. PVD. Žiūrėta 2010 m. balandžio 10 d. <http://en.wikipedia.org/wiki/Physicalvapordeposition>
23. Rieker C. B. 2003. Tribology in Total Hip Arthroplasty – Historical Development and Future Trends, *Business Briefing: Global Surgery*: 1-3.
24. Sergici A. O., Randall N. X. 2006. Scratch Testing of Coatings, *Advanced Materials & Processes/April*: 41-43.
25. Skenuojančio zondo mikroskopas Dimension 3100. Žiūrėta 2010 m. birželio 21 d. <http://www.incekara.com.tr/en/industry-nanotechnology-surface-analysis-systems>
26. Tribometras. Žiūrėta 2010 m. balandžio 4 d. <http://en.wikipedia.org/wiki/Tribometer>
27. Tuller M. B., Bellare A. 2004. A study of the nanostructure and textile properties of Ultra-high molecular weight polyethylene, *Biomaterials* 25: 3389-3398.
28. Vasilionkaitis V. Reumatoidinės bei osteoartrinės sąnarinės sąsajos reologinės gydomosios korekcijos ir reabilitacijos biomechaniniai pagrindai / Viktoras Vasilionkaitis // Mokslinio praktinio seminaro BIOMDLORE` 02(3) „Biomechanika, dirbtiniai organai, lokomocija, ortopedija, reabilitacija“, vykusio Vilniuje 2002 m. spalio 4 d, medžiaga. Vilnius : Technika, 2003. ISBN 99866020. p. 41-51.
29. Wan Z., Boutary M., Dorr L. D. 2008. The influence of acetabular component position on wear in total hip arthroplasty, *Arthroplasty* 23-1: 51-56.
30. 3 šaltinių magnetroninio dulkinimo įrenginys. Žiūrėta 2010 m. birželio 21 d. <http://www.pfi.lt/lab/aslab.html>.

PRIEDAI

A priedas. 21Cr-10Ni-2,5Mo ir Ti-6Al-4V lydinių sudėtis bei mechaninės savybės

1 lentelė. 21Cr-10Ni-2,5Mo austenitinio nerūdijančio plieno sudėtis

Svoris %											
Standartas	Cr	Ni	Mo	Nb	S	P	N	C	Cu	Mn	Si
BS 7252-9: 1993	19,5-22	9-11	2-3	0,25-0,8	0,01	0,025	0,2-0,5	0,08	0,25	2-4,25	0,75
ISO 5832-9: 1992 (E) ASTM F1586-95	19,5-22	9-11	2-3	0,25-0,8	0,01	0,025	0,2-0,5	0,08	0,25	2-4,25	0,75

2 lentelė. Minimalios grūdinto kaltinio austenitinio nerūdijančio plieno mechaninės savybės pagal ISO, BS ir ASTM standartus

Standartas	Minimali tempimo stiprumo riba (MPa)	Minimalus stiprumas (MPa)	Minimalus pailgėjimas %
BS 7252-9: 1993	740(A)	430(A)	35(A)
ISO 5832-9: 1992 (E) ASTM F1586-95	740(A) 1000(MH) 1100(H)	430(A) 1000(MH) 1100(H)	35(A) 20(MH) 10(H)

3 lentelė. Ti-6Al-4V lydinio sudėtis, nustatyta pagal Didžiosios Britanijos ir Amerikos standartus

Svoris %								
Standartas	Al	V	N	C	O	H	Fe	Y
BS 7252-3: 1990	5,5 - 6,75	3,5 – 4,5	0,05	0,08	0,20	0,015	0,30	
ISO 5832-3: 1996 (E) ASTM F1472-93 ASTM F136-96	5,5 - 6,75 5,5 – 6,5	3,5 – 4,5 3,5 – 4,5	0,05 0,05	0,08 0,08	0,20 0,13	0,015 0,012	0,30 0,25	0,005

4 lentelė. Lietinio Ti-6Al-4V lydinio sudėtis

Svoris %							
Standartas	Al	V	N	C	O	H	Fe
ASTM F1108-97	5,5 – 6,75	3,5 – 4,5	0,05	0,10	0,20	0,015	0,30

B priedas. Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr ir Co-Cr-Mo lydinių sudėtis bei mechaninės savybės

5 lentelė. Ti-6Al-7Nb ir Ti-13Nb-13Zr lydinių sudėtis

Svoris %									
Standartas	Nb	Al	Zr	Ta	N	C	O	H	Fe
ASTM F1295-97	6,5 – 75	5,5 – 6,5	-	0,5	0,05	0,08	0,20	0,009	0,25
ASTM F1719-96	12,5 – 14,0	-	12,5-14,0	-	0,05	0,08	0,15	0,012	0,25

6 lentelė. Ti-6Al-7Nb ir Ti-13Nb-13Zr lydinių mechaninės savybės

Standartas	Minimali tempimo stiprumo riba (MPa)	Minimalus stiprumas 0,2 % (MPa)	Minimalus pailgėjimas %	Minimalus srities sumažėjimas %
ASTM F1295-97	900	800	10	25
ASTM F1719-96	860	725	8	15

7 lentelė. Lietų Co-Cr-Mo lydinių sudėtis

Svoris %										
Standartas	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	Fe	Ti	Al	Cu	N
BS 7252-4: 1990	26,5-30,0	4,5-7,0	2,5	1,0	1,0	1,0	0,14	0,14	0,35	-
ISO 5832-4: 1996 (E)	26,5-30,0	4,5-7,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	0,35	-
ASTM F75-92	27,0-30,0	5,0-7,0	1,0	1,0	1,0	0,75	-	-	0,35	-
PM Co-Cr-Mo	28,2	5,5	0,46	0,67	0,45	0,27	-	-	0,25	-

8 lentelė. Kaltinių Co-Cr-Mo lydinių sudėtis

Svoris %								
Standartas	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	Fe	C	N
ASTM F799-96	26,0-30,0	5,0-7,0	1,0	1,0	1,0	0,75	0,35	0,25
ISO 5832-4: 1996 (E)	26,0-30,0	5,0-7,0	1,0	1,0	1,0	0,75	0,35	0,25

C priedas. Pranešimo 14-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje medžiaga

IMPLANTŲ DANGŲ STRUKTŪROS TYRIMAS

Rima Šadzevičiūtė¹, Andžela Šešok²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

El. paštas: ¹rima.sadzeviciute@vaspvt.gov.lt; ²andzela.sesok@vgtu.lt

Santrauka. Nagrinėjama implantų dangų struktūra skenuojančio zondo mikroskopu. Aptariama osteolizės problema, dirbtinio klubo sąnario sudedamosios dalys, medžiagos, UHMWPE padengimas kitomis dangomis, dangų padengimas magnetroninio dulkinimo metodu. Atlikti eksperimentiniai Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂ dangų, padengtų ant UHMWPE bandinuko, mikrostruktūros tyrimai prieš ir po trinties bandymų skenuojančio zondo mikroskopu. Šio tyrimo metu buvo naudojamas dirbtinis sinovjinis skystis 15 % polivinilpirolidonas, trintis vyko vertikaloje plokštumoje, bandinys trinamas vienodomis darbo sąlygomis. Nustatyta, kad po trinties stende atliktų bandymų geriausią patvarumą ir didžiausią atsparumą dilimui pademonstravo Co+TiO₂ danga.

Reikšminiai žodžiai: osteolizė, implantas, danga, skenuojančio zondo mikroskopas, magnetroninis dulkinimas.

Įvadas

Klubo sąnario endoprotezavimo vystymasis palietė keletą problemų. Tai – implantuojamo komponento dizainas, fiksavimo būdas, metalurginės jo savybės, besitrinantys paviršiai ir jų atsparumas dėvėjimuisi. Pastarojo dešimtmečio literatūroje daug rašoma apie sąnarių paviršių dėvėjimosi pasekmes – osteolizę ir mechaninio tvirtinimo komponentų išlikimą. Osteolizė suprantama kaip kaulo tirpimas aplink implantą arba masyvus cistinės granuliuotos formavimasis. Kaulo tirpimas aplink implantuotus klubo sąnario komponentus yra viena šių dienų endoprotezavimo chirurgijos aktualijų, sąlygojančių mechaninio tvirtinimo endoprotezo tarnavimo laiką.

Dirbtinį klubo sąnarį sudaro trys dalys (Wright et al., 2004):

- rutulys, pakeičiantis šlaunikaulio galvą;
- stiebas, kuris įtvirtinamas į šlaunikaulio kūną;
- įdėklas, kuris įtalpinamas į dubenkaulio gūžduobę.

Tačiau kiekvienas sąnario protezas gali sėkmingai funkcionuoti tik tada, kai jį ir biomechanškai, ir biologiškai gerai toleruoja žmogaus-recipientų audiniai.

Dirbtinio klubo sąnario komponentų gamybai naudojama daugybė įvairių medžiagų: metalai ir jų lydiniai (titanas ir jo oksidas, nerūdijantis plienas, kobalto chromo molibdeno lydinys ir kt.) (P. A. Dearnley Leeds et al. 2000, D. Bombac et al. 2007, C. R. Bragolan et al. 2001), keramika (aliuminio oksidas, cirkonio oksidas ir t.t.) (Rahaman et al. 2007) bei polimerinės medžiagos

(PMMA, PPF ir t.t.) (Tuller M. B. et al. 2004, C. B. Rieker et al. 2003).

Implantų gamyboje yra naudojama daug polimerinių medžiagų, tačiau daugiau nei 40 metų klubo sąnario endoprotezų gamyboje yra naudojamas aukštos molekulinės masės polietilenas (UHMWPE). Iš jo yra gaminamas klubo sąnario gūžduobės įdėklas. Jis pasižymi mažu trinties koeficientu, geru biosuderinamumu, lubrikantinėmis savybėmis, tačiau turi mažesnę atsparumą lūžiams, dėl kurio greitai nusidėvi. Nusidėvėjusios polietileno dalelės patenka į organizmą ir sukelia nepageidaujamą audinių reakciją – osteolizę (Dumbleton J. H. et al. 2002). Dėl to tenka pacientui atlikti revizinę klubo sąnario endoprotezavimo operaciją.

Tam, kad būtų sumažinta revizinės operacijos tikimybė ir padidintas dirbtinio klubo sąnario komponentų ilgaamžiškumas UHMWPE padengiamas skirtingomis dangomis: Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂. UHMWPE dengiamas tam, kad pagerėtų jo mechaninės savybės, ilgaamžiškumas, sumažėtų nusidėvėjimas ir tuo pačiu nuolaužų kiekis, dėl kurio vyksta dirbtinio klubo sąnario atmetimo reakcija.

Tyrimų tikslas – atlikti medicininės paskirties aukštos molekulinės masės polietileno (Chirulen (ISO5834-2, POLY Hi Solidur MediTECH firmos) padengimus kitomis medžiagomis (cirkoniu, cirkonio oksidu, titano oksidu ir kobalto-chromo-molibdeno lydiniu), atlikti trinties bandymus trinties stende, patikrinti skenuojančio zondo mikroskopu dangų mikrostruktūrą po dangų padengimo ir po trinties bandymų bei nustatyti, kuri danga išsilaikė geriau po 5000 darbo ciklų.

Metodai

Dangų formavimo metodas – magnetroninis dulkinimas. Šis metodas pasirinktas todėl, kad padengimas vyksta 70°C temperatūroje, todėl polietileno savybės nesikeičia (jo lydymosi temperatūra nuo 144°C iki 152°C). Naudojamas 3 šaltinių magnetroninio dulkinimo įrenginys SCM (Puslaidininkų fizikos institutas) (1 a pav.).

Ankstesniuose moksliniuose darbuose (M. Mariūnas, A. Šešok. *et. al.* 2007) buvo atliekamas polietileno padengimas įvairiomis bioinertinėmis medžiagomis. Tačiau šiame darbe atlikti tik preliminarūs tyrimai – trinties bandymai iki 2500 ciklų - tai labai mažai, nes sąnariams judant ciklų susidaro žymiai daugiau, be to galima panaudoti daugiau įvairių dangų.

Šiame straipsnyje atliktų rezultatų pagrindu išrinkome pirminiuose bandymuose geriausius rezultatus parodžiusias dangas (t.y. patvariausias dangas): Zr, Co-Cr-Mo, Co+TiO₂ ir dar papildomai dengiame ZrO₂, nes jis vis dažniau naudojamas implantams gaminti.

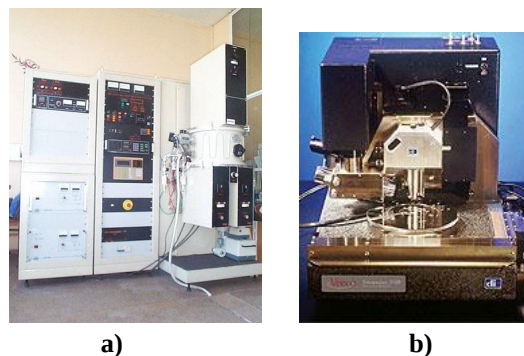
Tyrimams naudojamas specialus medicininės paskirties ultra aukštos molekulinės masės polietilenas (UHMWPE) *Chirulen*. UHMWPE padengiamas Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂. Šių dangų storis yra 2 µm dangomis.

Tolesniame dangų dėvėjimosi tyrime dangų mikrostruktūra tirama „Digital Instruments“ firmos skenuojančio zondo mikroskopu *Dimension 3100*, kurio skiriamoji geba 5 nm (1 b pav.).

Supaprastinti dangų dėvėjimosi tyrimai atliekami trinties stende (2 pav.). Tyrimo metu buvo atlikti tokie supaprastinimai:

- trintis vyko vertikaloje plokštumoje;
- bandinys trinamas esant vienodoms darbo sąlygoms (laikas, apkrova, tepimas);
- tepimui buvo naudojamas 15 % polivinilpirolidonas;
- atliktų ciklų skaičius nustatomas pagal variklio apsisukimus (aps./min) ir pagal laiką.

Atlikus dėvėjimosi tyrimus dangų mikrostruktūra vėl tirama skenuojančio zondo mikroskopu. Galiausiai atliekama gautų rezultatų analizė.



1 pav. 3 šaltinių magnetroninio dulkinimo įrenginys SCM (a) ir skenuojančio zondo mikroskopas *Dimension 3100*: skiriamoji geba 5 nm. (b)

Fig. 1. 3 sources magnetron sputtering device SCM (a) and SZM *Dimension 3100*: resolution 5 nm



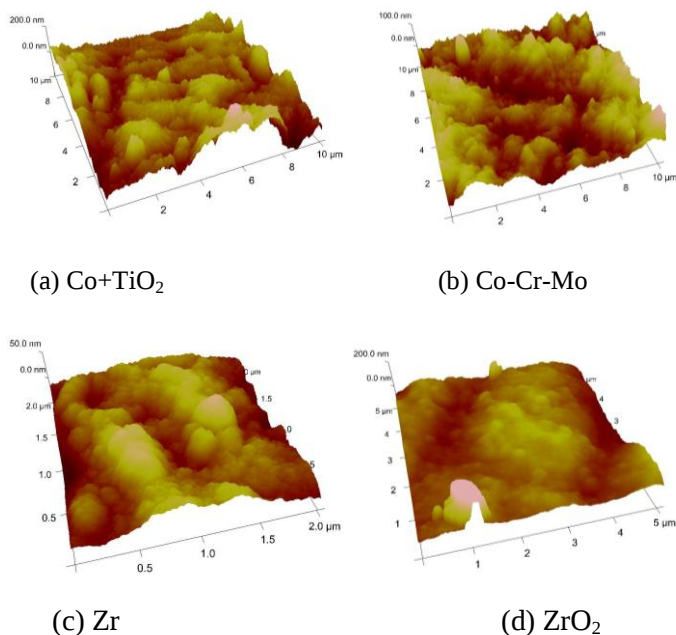
2 pav. Trinties stendas

Fig. 2. Friction test device

Rezultatai

Atliktų tyrimų rezultatai pateikti 3 ir 4 paveiksluose. 3 pav. parodytos magnetroniniu būdu ant UHMWPE padengtos Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂ dangų mikrostruktūros nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu *Dimension 3100*.

Analizuojant skenuojančio zondo mikroskopu gautas dangų paviršiaus nuotraukas (3 pav.), nustatyta, kad stambiausios grūdelių sandara susidaro Co-Cr-Mo dangoje (apie 2 µm ilgio, 7 µm pločio ir 10 nm aukščio). Mažiausiai šiurkštus, tačiau su didelėmis grūdelių sandaromis yra Zr dangos paviršius (1,5×1,7 µm). Cirkonis yra žinomas kaip kristalinės struktūros smulkinimo agentas ir rodo ypač gerą grūdėtos struktūros rafinavimo efektą. Palyginti mažai šiurkštus yra ZrO₂ dangos paviršius (3,2×2,5 µm), tačiau dangos struktūra sudaryta iš stambių grūdelių. Danga Co+TiO₂ yra vidutinio šiurkštumo su 4,5×4,5 µm grūdelių sandaromis.



3 pav. Dangų Co+TiO₂ (a), Co-Cr-Mo (b), Zr (c) ir ZrO₂ (d) morfologijos nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu prieš atliekant trinties bandymus

Fig. 3. Coatings Co+TiO₂ (a), Co-Cr-Mo (b), Zr (c) and ZrO₂ (d) SZM morphology images before friction test

Nustatyta, kad po padengimo magnetroniniu būdu:

- Co+TiO₂ dangos grūdelių dydžiai yra nuo 50 nm iki 200 nm, pakankamai šiurkštus paviršius;
- Co-Cr-Mo dangos grūdelių dydžiai nuo 20 nm iki 100 nm ovalo formos, aiškiai išsiskiriančios aštrių formų nelygumai;
- Zr dangos grūdelių dydžiai nuo 8 nm iki 50 nm, tai mažiausio grūdėtumo ir šiurkštumo paviršius.
- ZrO₂ dangos grūdelių dydžiai nuo 85 nm iki 200 nm, pakankamai šiurkštus paviršius.

Grūdelių dydžio vidutinės reikšmės pateiktos 1 lentelėje.

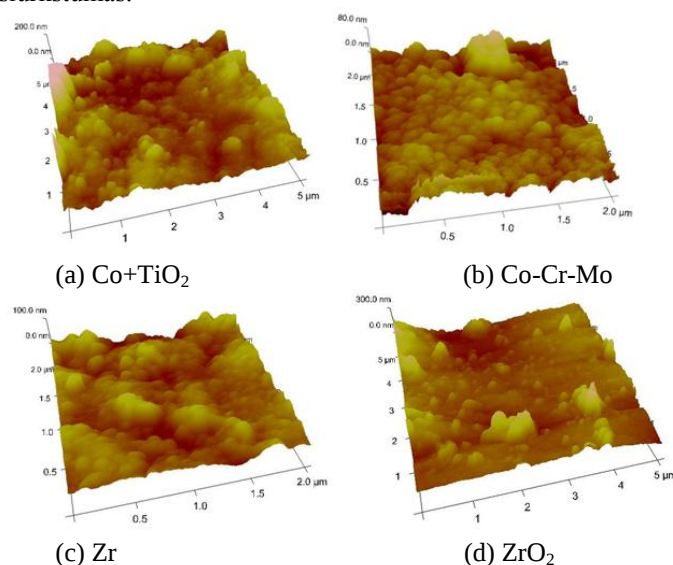
1 lentelė. Dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės, nm

Dangos							
Co+TiO ₂		Co-Cr-Mo		Zr		ZrO ₂	
Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm	
min	max	min	max	min	max	min	max
50	200	20	100	8	50	85	200

Ilgamžiškumo bandymų metu ciklų skaičius buvo pakartotas 5000 kartų, o apkrovos dydis buvo 200 N.

Analizuojant, po trinties stende atliktų tyrimų, skenuojančio zondo mikroskopu gautas dangų: Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr ir ZrO₂, nuotraukas, nustatyta, kad geriausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo

Co+TiO₂ danga, nes nepakito jos grūdėtumas ir grūdelių dydis (grūdelių dydis yra 50 nm iki 200 nm). Prasčiausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo ZrO₂, nes iš SZM nuotraukos matyti, kad šios medžiagos paviršius labiausiai nusidėvėjo ir jo mažiausiai išliko ant UHMWPE. Anksčiau aprašytos mažiausio grūdėtumo ir šiurkštumo Zr dangos grūdėtumas po trinties bandymų padidėjo. Grūdelių dydis padidėjo du kartus (grūdelių dydis yra nuo 20 nm iki 100 nm). Šį pokytį sąlygojo dangos nusidėvėjimas. Co-Cr-Mo dangos paviršius nusidėvėjo 20 % (grūdelių maksimalus dydis 80 nm). Grūdelių forma suapvalėjo, nes trinties metu nudilo aštrių formų nelygumai. Tokiu būdu sumažėjo dangos šiurkštumas.



4 pav. Po trinties bandymų likusių dangų Co+TiO₂ (a), Co-Cr-Mo (b), Zr (c) ir ZrO₂ (d) morfologijos nuotraukos, padarytos skenuojančio zondo mikroskopu

Fig. 4. Coatings Co+TiO₂ (a), Co-Cr-Mo (b), Zr (c) and ZrO₂ (d) SZM morphology images after completed friction test

Grūdelių dydžio vidutinės reikšmės pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. Po atliktų trinties bandymų dangų grūdelių dydžių vidutinės reikšmės, nm

Dangos							
Co+TiO ₂		Co-Cr-Mo		Zr		ZrO ₂	
Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm		Grūdelių dydžiai, nm	
min	max	min	max	min	max	min	max
50	200	20	80	20	100	140	300

Taigi palyginus skenuojančio zondo mikroskopu gautas prieš ir po trinties bandymų dangų struktūros morfologines nuotraukas, galime teigti, kad geriausią

patvarumą ir didžiausią atsparumą dilimui pademonstravo Co+TiO₂ danga.

Išvados

1. Atsižvelgiant į atliktą medžiagų, naudojamų klubo sąnario endoprotezavimui analizę, galime daryti išvadą, kad UHMWPE panaudojimas kelia problemų klubo sąnario endoprotezo komponentų ilgaamžiškumui.
2. Atlikus mokslinės literatūros analizę pasirinktos geriausios savybės pademonstravusios medžiagos, kuriomis, magnetroninio dulkinimo metodu, bus padengiamas polietileno bandinukas: Zr, Co-Cr-Mo, Co+TiO₂ ir dar papildomai dengiama ZrO₂, nes jis vis dažniau naudojamas implantams gaminti.
3. Analizuojant prieš ir po trinties stende atliktų tyrimų gautas skenuojančio zondo mikroskopu dangų morfologines nuotraukas, galime teigti, kad geriausią atsparumą dilimui ir patvarumą pademonstravo Co+TiO₂.

Literatūra

- Bombac D., Brojan M., Krkovič M., Turk R., Zalar A. 2007. Characterization of titanium and stainless steel medical implants surfaces, *Journal of Materials and Geoenvironment* 54-2: 151-164.
- Bragolan C. R., O'Coner D. O., Lowenstein J. D., Jasty M., Biggs S. A., Harris W. H. 2001. A New Pin-on-Disk Wear Testing Method for Simulating Wear of Polyethylene on Cobalt-Chrome Alloy in Total Hip Arthroplasty, *Journal of Arthroplasty* 16-5: 658-665.
- Dumbleton J. H., Manley M. T., Edidin A. A. 2002. A literature review of the association between wear rate and osteolysis in total hip arthroplasty, *Journal of Arthroplasty* 17(5): 649-661.
- Leeds P. A. Dearnley. 2000. A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements, *Journal of Proceedings/Institution of Mechanical Engineers* 213 (H): 107-135.
- Mariūnas M., Šešok A. 2007. Research of artificial joints coatings obtained by using a magnetron method, *Journal of Vibroengineering* 9-2: 88-91.
- Mohamed N. Rahaman, Aihuo Yao. 2007. Ceramic for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement, *Journal of American Ceramic Society* 90[7]: 1965-1988.
- Rieker C. B. 2003. Tribology in Total Hip Arthroplasty – Historical Development and Future Trends, *Journal of Bussiness Briefing: Global Surgery*: 1-3.
- Tuller M. B., Bellare A. 2004. A study of the nanostructure and tekstile properties of Ultra-high molecular weight polyethylene, *Journal of Biomaterials* 25: 3389-3398.
- Wright JM., Crockett HC., Delgado S., Lyman S., Madsen M., Sculco TP. 2004. Mini incision for total hip arthroplasty: a prospective, controlled investigation with 5-year follow up evaluation. *Journal of Arthroplasty*, 19(5): 538-45.

RESEARCH OF IMPLANTS COATING STRUCTURE

R. Šadzevičiūtė, A. Šešok

Abstract

The article examines structure of implants coatings using scanning probe microscope. Osteolysis, artificial hip joint components, materials, UHMWPE coating other coatings and magnetron sputtering method, which is used to coat UHMWPE, are discussed. The Experimental Co+TiO₂, Co-Cr-Mo, Zr and ZrO₂ coatings microstructure research before and after the friction test have been done. During research, has been used 15 % polyvinylpyrrolidone – artificial joint lubricant, the friction test has been carried out in vertical plane and UHMWPE sample was rubbed at the same working conditions. It has been determinate that after the friction test Co+TiO₂ coating has shown the best endurance and greatest abrasion resistance.

Keywords: osteolysis, implants, coating, scanning probe microscope, magnetron sputtering.