

Tổng hợp vật liệu thép không gỉ 316L phủ màng TiN hoặc HAp, ứng dụng làm nẹp vít xương trong y tế

PGS.TS ĐINH THỊ MAI THANH, PHẠM THỊ NĂM, NGUYỄN THU PHƯƠNG
NGUYỄN THỊ THU TRANG, GS.TS THÁI HOÀNG

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nay, nhu cầu sử dụng vật liệu y sinh, đặc biệt là các vật liệu y sinh chất lượng cao ngày càng gia tăng, việc tìm kiếm các vật liệu mới là rất cần thiết. Thông qua việc thực hiện hai đề tài nghiên cứu mã số VAST 04.02/11-12 và 01C-03/03-2011-2, các nhà khoa học thuộc Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam đã cho thấy khả năng tương thích sinh học của hai loại vật liệu thép không gỉ (TKG) 316L phủ titan nitrua (TiN/TKG316L) và TKG 316L phủ hydroxyapatit (HAp/TKG316L) trong dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người trong 21 ngày thử nghiệm. Kết quả nghiên cứu của các đề tài vừa góp phần giải quyết nhu cầu về vật liệu y sinh, vừa góp phần giảm chi phí nhập khẩu các vật liệu này.

Đặt vấn đề

Hiện nay, trong phẫu thuật chấn thương và chỉnh hình có nhiều loại vật liệu khác nhau được dùng làm nẹp vít cố định xương trong quá trình thay thế và hàn gắn xương như: TKG316L, hợp kim của coban (CoNiCrMo), titan kim loại và hợp chất của titan (Ti6Al4V, TiO₂). Những vật liệu này nhìn chung có độ bền cơ lý hóa và khả năng tương thích sinh học cao với môi trường dịch cơ thể người. Tuy nhiên, trong một số trường hợp cấy ghép cụ thể, những vật liệu bằng kim loại và hợp kim vẫn ít nhiều bị ăn mòn, dẫn đến các phản ứng đào thải làm giảm tuổi thọ của vật liệu và

gây ra những khó chịu nhất định cho bệnh nhân. Chính vì thế, vật liệu sử dụng trong quá trình cấy ghép xương phải đáp ứng được các yêu cầu cơ bản: có đặc tính chống ăn mòn cao, bền cơ học, có sự thích nghi tốt với cơ thể, không bị biến dạng khi tiếp xúc ở nhiệt độ cao và dễ sử dụng.

Trên thực tế, giá thành của một số nẹp vít bằng titan hoặc hợp kim của titan khá cao, do đó việc ứng dụng vào thực tế gặp nhiều khó khăn. Để khắc phục nhược điểm này, đồng thời nâng cao tính tương thích sinh học giữa các mô của cơ thể người với bề mặt vật liệu và đáp ứng các yêu cầu cơ bản của vật liệu sử dụng trong lĩnh vực cấy ghép xương, trên thế

giới đã có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp màng sinh học như titan nitrua (TiN), hydroxyapatit (HAp) trên nền TKG và hợp kim nhằm mang lại các sản phẩm y sinh chất lượng cao, phù hợp với nhu cầu của con người [1-7]. Tuy nhiên, ở Việt Nam những nghiên cứu về vấn đề này còn hạn chế.

TiN là hợp chất của titan và nitơ, có màu của kim loại vàng, có độ phản xạ cao và điện trở suất nhỏ, được ứng dụng nhiều trong y sinh bởi khả năng tương thích sinh học và chống ăn mòn tốt trong môi trường sinh học. Màng TiN được tổng hợp bằng các phương pháp vật lý như: lắng đọng pha hơi, phun plasma, mạ xung laze, phún xạ magnetron [5-7].

HAp có công thức hóa học là $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, tồn tại trong tự nhiên ở dạng khoáng chất, thuộc họ apatit và là khoáng chất chính trong khung xương, răng của người và động vật. HAp có nhiều ứng dụng trong y sinh học do đặc tính quý giá của nó: có hoạt tính và độ tương thích sinh học cao với các tế bào, các mô, không bị cơ thể đào thải, tồn tại ở nhiều trạng thái tập hợp. Màng HAp mịn, mỏng, phủ trên xương nhân tạo có tác dụng tăng cường khả năng liên kết với các mô và xương tự nhiên.

Có rất nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để tổng hợp màng HAp trên nền kim loại và hợp kim như: phương pháp vật lý (plasma chân không, phun nhiệt, phương pháp phun xạ magnetron, phun xạ chùm ion, lắng đọng pha hơi...); phương pháp hóa học (sol-gel, nhúng, ngâm, ép nóng...) và phương pháp điện hóa. Mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm riêng. Phương pháp điện hóa cho phép điều khiển chiều dày màng và màng tổng hợp được có độ tinh khiết cao [1, 3, 8, 9].

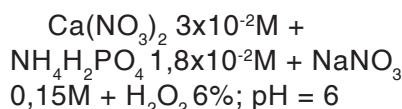
Với mục đích nâng cao chất lượng cho các nẹp vít bằng kim loại và hợp kim, việc phủ màng sinh học TiN và HAp là rất có triển vọng. Nếu thực hiện thành công ý tưởng này có thể góp phần giải quyết nhu cầu sử dụng vật liệu y sinh chất lượng cao ngày càng tăng của người dân Việt Nam. Để thực hiện ý tưởng này, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam và Sở KH&CN Hà Nội đã cấp kinh phí cho Viện Kỹ thuật nhiệt đới chủ trì hai đề tài mã số VAST 04.02/11-12 “Nghiên cứu chế tạo

lớp phủ tổ hợp y sinh titannitrit và hydroxyapatit cấu trúc nano trên nền thép không gỉ, ứng dụng làm nẹp vít xương trong y tế” và 01C-03/03-2011-2 “Nghiên cứu quy trình tổng hợp hydroxyapatit (HAp) dạng bột và màng, cấu trúc vi tinh thể nhằm ứng dụng làm vật liệu y sinh chất lượng cao”. Hai đề tài được triển khai với các mục tiêu chính: (1) Nghiên cứu quy trình tổng hợp màng HAp bằng phương pháp điện hóa trên nền vật liệu TKG316L; (2) Lựa chọn các điều kiện thích hợp tổng hợp màng TiN trên nền TKG316L bằng phương pháp phun xạ magnetron một chiều.

Các kết quả chính đã đạt được

Để đạt được mục tiêu chế tạo thành công nẹp vít xương TKG316L phủ màng TiN hoặc HAp, hai đề tài đã triển khai các nội dung nghiên cứu chính: nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình tổng hợp màng HAp bằng phương pháp điện hóa trên nền vật liệu TKG316L; nghiên cứu các điều kiện tổng hợp màng TiN trên nền TKG316L bằng phương pháp phun xạ magnetron một chiều; xác định các đặc trưng hóa lý của hai loại vật liệu HAp/TKG316L và TiN/TKG316L; khảo sát khả năng tương thích sinh học cũng như độ bền của hai loại vật liệu trong dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người.

Màng HAp được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trên nền TKG316L bằng phương pháp quét thế động trong dung dịch tổng hợp:

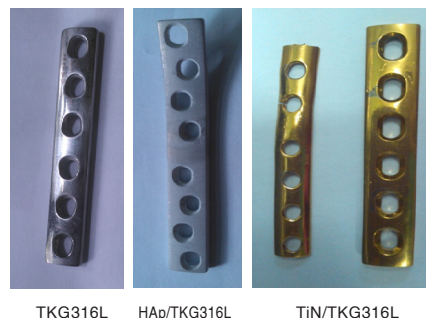


Nhiệt độ tổng hợp 75°C , khoảng quét thế 0 đến $-1,6\text{V/SCE}$, 5 vòng tương ứng với thời gian 26,67 phút. Có thể điều khiển được chiều dày của màng HAp tổng hợp tùy theo từng mục đích sử dụng. Vật liệu tổng hợp được đạt chỉ tiêu chất lượng theo tiêu chuẩn ASTM F1185-03.

Vật liệu HAp/TKG316L có độ cứng Vickers là 1.030 kg/mm^2 , độ bền va đập 50 kg.cm , độ bám dính 57 MPa , độ bền mài mòn là 5 l/mil , chiều dày màng khoảng $20 \mu\text{m}$, độ gồ ghề bề mặt trung bình, modul đàn hồi là 87 GPa . Tất cả các thông số này đều đáp ứng được yêu cầu làm vật liệu nẹp vít xương trong chỉnh hình và nha khoa.

Màng TiN được tổng hợp trên nền TKG316L bằng phương pháp phun xạ magnetron một chiều trong điều kiện: công suất nguồn 400 W , áp suất buồng chân không $0,13 \text{ Pa}$, nhiệt độ nền TKG 200°C , thời gian mạ 10-30 phút, tỷ lệ khí nitơ/argon 1/10 (với tốc độ khí nitơ 4 ml/phút và khí argon là 40 ml/phút , hàm lượng khí nitơ 6%).

Vật liệu TiN/TKG316L có độ cứng Vicker đạt 1.900 kg/mm^2 , độ bóng > 100 và độ bền va đập đạt theo tiêu chuẩn ASTM B571-97 (R03), độ bền uốn 720 MPa và modul đàn hồi 190 GPa .



TKG316L

HAp/TKG316L

TiN/TKG316L

Những nghiên cứu thử nghiệm vật liệu HAP/TKG316L và TiN/TKG316L trong dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người cho thấy sự hình thành màng HAP hay TiN với hình thái học tương tự như tổng hợp điện hóa, kết quả này đã khẳng định khả năng tương thích sinh học của hai loại vật liệu này.

Từ các kết quả nghiên cứu đã lựa chọn được điều kiện thích hợp để tổng hợp vật liệu TKG316L phủ màng TiN hoặc màng HAP đáp ứng yêu cầu làm nẹp vít xương trong y tế.

Tính sáng tạo

Trên thế giới đã có một số nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp áp thế hoặc áp dòng để tổng hợp màng HAP trên nền kim loại và hợp kim. Tuy nhiên, những phương pháp này cho phép tổng hợp được màng HAP có độ bám dính không cao với vật liệu nền. Để khắc phục nhược điểm này, nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp quét thể tuyến tính với tốc độ chậm để tạo ra được những ion chính (PO_4^{3-} và OH^-) tham gia vào phản ứng tạo HAP, do đó màng HAP có độ bám dính tốt với nền TKG316L, có độ đồng đều và sít chặt trên bề mặt.

Tính ứng dụng

Sản phẩm nẹp vít HAP/TKG316L và TiN/TKG316L của chúng tôi sau quá trình thử nghiệm trên động vật nếu có kết quả tốt sẽ được tiến hành thử lâm sàng trên một số bệnh nhân tình nguyện. Nếu sản phẩm được đưa vào sử dụng trong thực tế sẽ có khả năng cạnh tranh về chất lượng và giá thành với các sản phẩm ngoại nhập cùng loại đang có trên thị trường Việt Nam.

Hiệu quả kinh tế và xã hội

Trong tương lai tại Việt Nam, vật liệu HAP/TKG316L, TiN/TKG316L sẽ được ứng dụng vào ngành phẫu thuật chấn thương, chỉnh hình và cấy ghép xương. Với ưu điểm của màng phủ HAP hay TiN, nó sẽ xúc tiến quá trình liền xương nhanh hơn TKG316L không phủ HAP hay TiN, do đó làm giảm thời gian điều trị của bệnh nhân cấy ghép. Ngoài ra, hầu như không có phản ứng đào thải của cơ thể. Vật liệu nẹp vít HAP/TKG316L và TiN/TKG316L sau khi tháo ra khỏi cơ thể có thể xử lý tổng hợp lại màng HAP và màng TiN để tái sử dụng cho bệnh nhân khác mà vẫn đáp ứng tiêu chuẩn của nẹp vít xương y tế.

Sản phẩm nẹp vít HAP/TKG316L và TiN/TKG316L có ý nghĩa quan trọng đối với sự phát triển kinh tế - xã hội của đất nước, góp phần đa dạng hóa các sản phẩm đang có trên thị trường. Mặt khác, hiện nay ở nước ta phần lớn các loại nẹp vít bằng kim loại thông thường cũng đang phải nhập với số lượng lớn và giá rất cao so với thu nhập của người dân Việt Nam. Để thay thế các loại nẹp vít chất lượng cao nhập khẩu, nhiệm vụ nghiên cứu và chế tạo những loại nẹp vít xương sử dụng trong y tế được xác định là một trong các hướng ưu tiên phát triển tại Việt Nam ■

Tài liệu tham khảo

[1] Phạm Thị Năm, Nguyễn Thế Huyền, Trần Đại Lâm, Đinh Thị Mai Thanh. *Nghiên cứu diễn biến điện hóa của vật liệu HAP/thép không gỉ 316L trong dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người*. Tạp chí Hóa học, 50(6) (2012) 699-703.

[2] Đinh Thị Mai Thanh, Phạm

Thị Nam, Nguyễn Thu Phương, Lê Xuân Que, Nguyễn Văn Anh, Thái Hoàng, Trần Đại Lam. *Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel*. Materials Science and Engineering C 33 (2013) 2037-2045.

[3] Dong - Yang Lin, Xiao - Xiang Wang, *Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution*. Surface & Coatings Technology 204, 3205-3213 (2010).

[4] Fan Xin, Chen Jian, ZOU Jian - peng, Wan Qian, Zhou Zhong - cheng, Ruan Jian-ming. *Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid transactions of Nonferrous Metals Society of China Tran*. Nonferrous Met, Soc . China 19 (2009) 347-352.

[5] M.H. Islam, R. Wuhner, M. Berkahn, B. Cornell, S.M. Valenzuela and D.K. Martin. *Nanostructured TiN thin films suitable for medicals application*. Material forum 32 (2008) 129-136.

[6] Uğ ur Türkana, Orhan Öztürk, Ahmet E. Eroğlu. *Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material*. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5020-5027.

[7] B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran. *A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implant.*, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 5014-5020.

[8] Wang H., Eliaz N., Xiang Z., Hsu H.P., Spector M. and Hobbs L.W. *Early bone apposition in vivo on plasma-sprayed and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on titanium alloy*. Biomaterials 27 (2006) 4192-4203.

[9]. Jingdi Chen, Yingjun Wang, Xiaofeng Chen, Li Ren, Chen Lai, Wen He, Qiqing Zhang. *A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powder*. Materials Letters 65(12) (2011) 1923-1926.