

УДК 621.78.012

А.А. Фомин¹, И.В. Родионов¹, М.А. Фомина¹,
Н.В. Петрова², А.Н. Грибов², К.А. Разумов², А.В. Красников

¹ Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина,

² Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,

³ Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова)

E-mail: iv.rodionov@mail.ru

Физико-механические свойства биосовместимых оксидно-керамических нанофазных покрытий, полученных на имплантируемых титановых металлоконструкциях*

В работе исследованы характеристики микро- и наноструктуры оксидно-керамических покрытий медико-технического назначения, полученных на поверхности титана при теплофизическом воздействии токов высокой частоты и нанофазной модификации гидроксиапатитом. Установлено, что применение индукционно-термической обработки имплантационных металлоконструкций обеспечивает получение необходимых параметров нанофазного состояния покрытий, в частности, размера и формы зерен, а также позволяет повысить твердость поверхности до уровня 6...10 ГПа.

Ключевые слова: индукционно-термическая обработка, двуокись титана, гидроксиапатит, нанофазное покрытие, твердость.

The characteristics of micro- and nanostructures of oxide-ceramic coatings for medical and technical purposes obtained on the titanium surface at thermophysical treatment with high frequency currents and nanophase modification with hydroxyapatite are studied in the paper. It was established that induction heat treatment of implanted metal constructions usage provides the necessary parameters of nanophase coatings, grain size and shape in particular, and also improves the surface hardness up to 6...10 GPa.

Keywords: induction heat treatment, titania, hydroxyapatite, nanophase coating, hardness.

Введение

В современной травматологии, ортопедии и имплантологии широко используются биосовместимые металлические материалы. Особый интерес представляют технический титан (BT1-00, BT1-0) и его медицинские высокопрочные сплавы (BT6, BT16), которые применяются для изготовления функциональных высоконагруженных элементов конструкций эндопротезов суставов, внутрикостных стоматологических имплантатов, а также чрескостных элементов ортопедических систем, предназначенных для фиксации костных фрагментов [1]. На поверхность таких медико-технических металлоконструкций наносят биосовместимые покрытия, которые улучшают протекание интеграционных процессов, т. е. приживление. Долгое время для этой цели использовали кальций-фосфатные материалы (гидроксиапатит,

трикальцийфосфат, фторгидроксиапатит), биостекла, однако эти материалы обладают определенными недостатками, такими как низкая прочность, твердость, трещиностойкость и износостойкость [2].

Физико-химические и механические свойства традиционно используемых биосовместимых материалов могут подходить для имплантируемых конструкций кратковременного функционирования. В том случае, когда необходимо обеспечить долгосрочный период работы (от нескольких месяцев до десятков лет), необходимо создать специальные условия биомеханического взаимодействия, предусматривающие высокую химическую и физико-механическую стабильность свойств биотехнической системы "кость — имплантат". При установке имплантационной конструкции и в условиях функционально нагруженной работы особое внимание уделяется механическим характеристикам поверхностного слоя, а именно, твердости в сочетании с необходимой упругостью [3, 4]. При этом биосовместимое покрытие повышенного качества должно иметь вы-

* Научные исследования проведены при частичной финансовой поддержке: гранта РФФИ № 13-03-00898 а, гранта Президента РФ № МД-97.2013.8, стипендии Президента РФ № СП-1051.2012.4, а также по программе "У.М.Н.И.К."

сокие показатели морфологической гетерогенности микроструктуры, пористости, а также обладать однородной наноструктурой.

Структурная модификация поверхности медицинских металлоконструкций обычно производится газотермическими, вакуумно-конденсационными методами осаждения и оксидированием. Перечисленные методы требуют больших затрат электроэнергии, применения дорогостоящих материалов (порошков, мишеней), а также характеризуются низким коэффициентом использования материала для получения покрытия, сложной технологической последовательностью, большой длительностью процесса получения необходимого фазово-структурного состояния поверхностного слоя. При этом имеются физико-технологические ограничения либо отсутствует возможность для образования нанометровых элементов однородной структуры — нанозерен или нанопор.

Таким образом, остается открытой проблема получения на поверхности металлических материалов механически прочных покрытий, характеризующихся высокими качествами биосовместимости при функционировании в медицинской биотехнической системе "имплантат — кость".

Цель работы — разработка технологии получения на техническом титане биосовместимых покрытий с высокими физико-механическими характеристиками, развитой морфологией микроструктуры и однородностью наноструктуры за счет использования высокоэффективного метода *индукционно-термической обработки* (ИТО) и модификации наночастицами кальций-фосфатного материала — *гидроксиапатита* (ГА).

Методика эксперимента

Титановые образцы пластинчатой формы толщиной 2 мм подвергали микротекстурирующей механической обработке (шлифованию или пескоструйной обдувке) и последующей очистке в ультразвуковой ванне. Далее поверхность подготовленных титановых образцов подвергали воздействию *токов высокой частоты* (ТВЧ), при этом на поверхности образуется покрытие двуокиси титана TiO_2 с различным типом нано- или субмикрометровой структуры. Модификация оксидных покрытий произво-

дится коллоидными наночастицами ГА, после чего производится заключительная ИТО для фиксации композиционной структуры [5]. В ходе эксперимента устанавливали влияние ИТО в диапазоне температуры от 600 до 1200 °С и продолжительности не более 300 с на показатели структуры получаемых покрытий, а также их физико-механические свойства и качества биосовместимости. Режимам обработки экспериментальных образцов покрытий присвоена двойная нумерация: первое число соответствует температуре ИТО титановой основы, второе — продолжительности процесса термообработки. Например, режим 800—030 соответствует температуре ИТО 800 °С и продолжительности термообработки 30 с.

При исследовании химического состава и морфологии покрытий использовали *растровую электронную микроскопию* (РЭМ) на микроскопе MIRA II LMU с возможностью проведения *энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа* (ЭДРФА) с применением детектора INCA PentaFETx3. Физико-механические свойства (твердость и модуль упругости) оценивали методом наноиндентирования, позволяющим исследовать покрытия при нагрузке 100 мН, прикладываемой к индентору Берковича на тестере механических свойств NANOVEA Ergonomic Workstation (ISO 14577, ASTM E 2546). Проверка биосовместимости изучаемых образцов покрытий проводилась в условиях *in vitro*. Для исследования были использованы дермальные фибробласты человека, выделенные методом миграции из фрагментов нормальной кожи взрослых доноров. Продолжительность культивирования составила 14 суток, после чего образцы покрытий с клетками подвергались фиксирующей химической обработке и последующему исследованию с применением РЭМ.

Результаты исследования и их анализ

Структура поверхности оксидного матричного слоя функциональных покрытий обусловлена процессами интенсивного окисления при теплофизическом воздействии ТВЧ (рис. 1, а). Кристаллическая структура опытных образцов покрытий TiO_2 может быть представлена несколькими геометрическими типами кристаллов двуокиси титана в фазе рутила. При 600 °С образуются мельчайшие округлые и пластин-

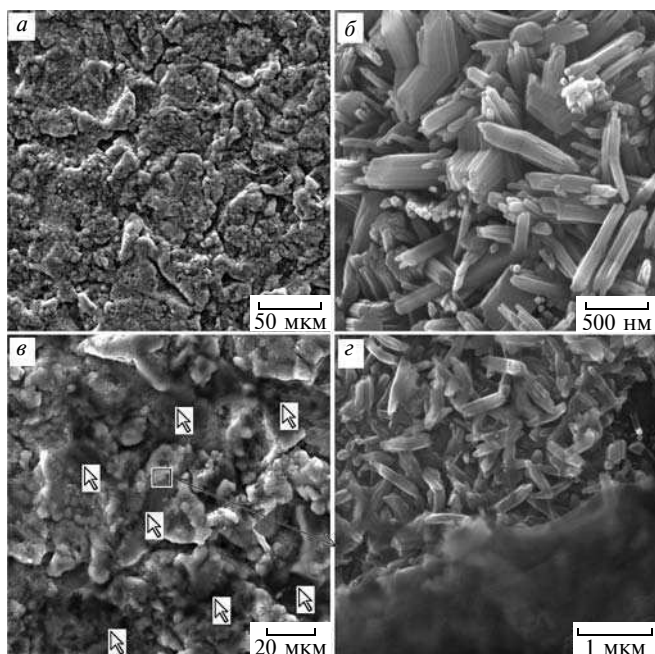


Рис. 1. РЭМ морфологии структуры покрытия двуокиси титана, полученного при режиме ИТО 800-120: а, б — исходная; в, г — после теста *in vitro* на биосовместимость

чатые оксидные структуры во всем диапазоне продолжительности ИТО. С увеличением температуры до 800 °С и продолжительности ИТО до 30 с размер кристаллов достигает 70 ± 10 нм, причем их форма остается прежней. С увеличением продолжительности ИТО свыше 150...180 с в покрытии доминирует направленный рост кристаллов с формированием игольчатой структуры (рис. 1, б).

С возрастанием степени дефектности в покрытии появляются кристаллы расколотой пластинчатой формы. Это особенно заметно при температуре ИТО, равной 1000 °С. При температуре ИТО, равной 1200 °С, наблюдается ускоренное и самопроизвольное отделение внешнего толстого оксидного слоя, под которым уже сформирован подслой с призматическими субмикрометровыми кристаллами (рис. 2, а). При условии ограниченного доступа кислорода из воздушной окислительной среды посредством наружного толстого оксидного слоя по границам исходной зеренно-субзеренной структуры приповерхностного слоя титановой основы происходит наиболее интенсивный рост призматических кристаллов.

Таким образом, при росте оксидного покрытия происходит ускоренное образование наружного слоя игольчатой, затем пластинча-

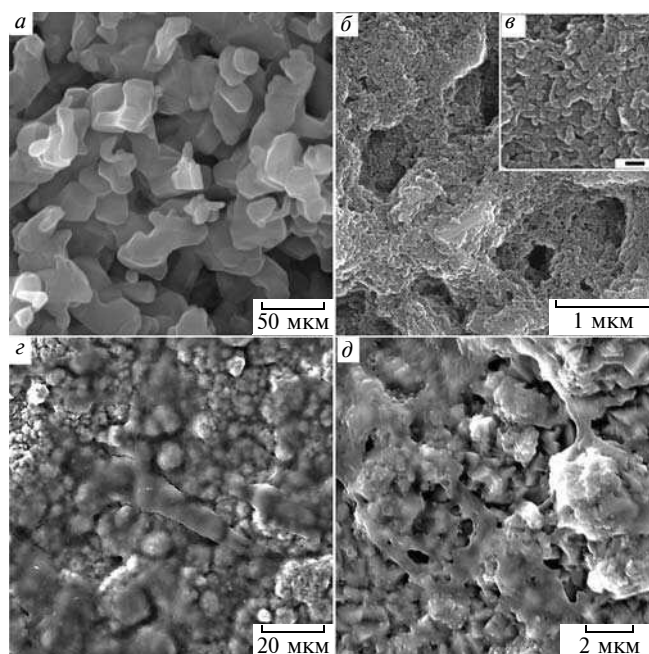


Рис. 2. РЭМ морфологии покрытий двуокиси титана (а, г) и нанофазного композита (б, в, д), полученных при режиме ИТО 800-120: а–в — исходная; г, д — после теста *in vitro*

той и расколотой пластинчатой структуры, под которым параллельно протекают два процесса: рост субмикрокристаллического подслоя и диффузионное насыщение приповерхностного слоя титановой основы. Частично проследить данные явления можно при исследовании изображения РЭМ в сочетании с энергодисперсионным анализом химического состава участка нанесенной царапины методом скретч-тестирования (рис. 3). Характерная картина распределения химических элементов по

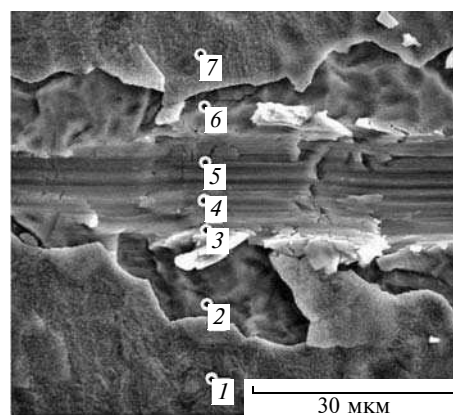


Рис. 3. РЭМ морфологии характерной микроструктуры покрытия двуокиси титана, подвергнутого скретч-тестированию, точками отмечены участки: 1, 7 — покрытие; 2, 6 — поверхность металлической основы; 3, 4, 5 — область воздействия индентора

поверхности покрытия, приповерхностного слоя и титановой основы представлены в табл. 1.

Результаты РЭМ поверхности образцов с композиционными покрытиями показали наличие открытой пористой структуры, состоящей из оксидной матрицы TiO_2 , модифицированной наполнителем из наночастиц ГА-керамики (рис. 2, б). Элементы микрорельефа (выступы, открытые поры) равномерно модифицированы тончайшим слоем наночастиц ГА со средним размером 30...50 нм (рис. 2, в).

Покрытия двуокиси титана также характеризуются определенными механическими свойствами при различной температуре, в частности твердостью и модулем упругости (рис. 4). Аппроксимация экспериментальных данных твердости H и модуля упругости E выполнена с получением модели полиномиального типа, учитывающей взаимодействие факторов:

$$H(E) = a + bT + ct + dT^2 + et^2 + fTt + gT^3 + ht^3 + iT^2t + jT^2t, \quad (1)$$

где T — температура ИТО;

t — продолжительность ИТО;

$a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ — рассчитываемые коэффициенты полиномиальной модели (табл. 2).

Существенное повышение твердости и модуля упругости биосовместимых покрытий двуокиси титана обеспечивается при условии ограниченного доступа кислорода воздуха в температурном диапазоне ИТО от 1000 до 1200 °С. Таким образом, призматические кристаллы формируют морфологически гетерогенное покрытие в сочетании с высокими физико-механическими свойствами. В целом, полученные показатели твердости характеризуют данные покрытия как высокопрочные, причем запас по твердости в сравнении с кортикальной костной тканью составляет 8...12 раз. Данный показатель полностью гарантирует целостность биосовместимого интерфейсного покрытия на этапах установки с натягом в подготовленное костное ложе, а также при дальнейшем функционировании под воздействием физиологически нормальных нагрузок.

Проверка биосовместимости *in vitro* получаемых покрытий TiO_2 показала, что высокая морфологическая гетерогенность поверхностной структуры позволяет обеспечить стабильное закрепление фибробластов (рис. 1, в, 2, г).

Таблица 1

Содержание основных химических элементов, % ат., покрытия и приповерхностного слоя образца покрытия, полученного при режиме ИТО 800-030

Номер спектра	O	Ti	Al
1	57,29	42,32	0,39
2	25,09	74,50	0,41
3	17,01	82,56	0,43
4	0	100,0	0
5	0	99,47	0,53
6	22,02	77,57	0,41
7	48,54	50,96	0,51

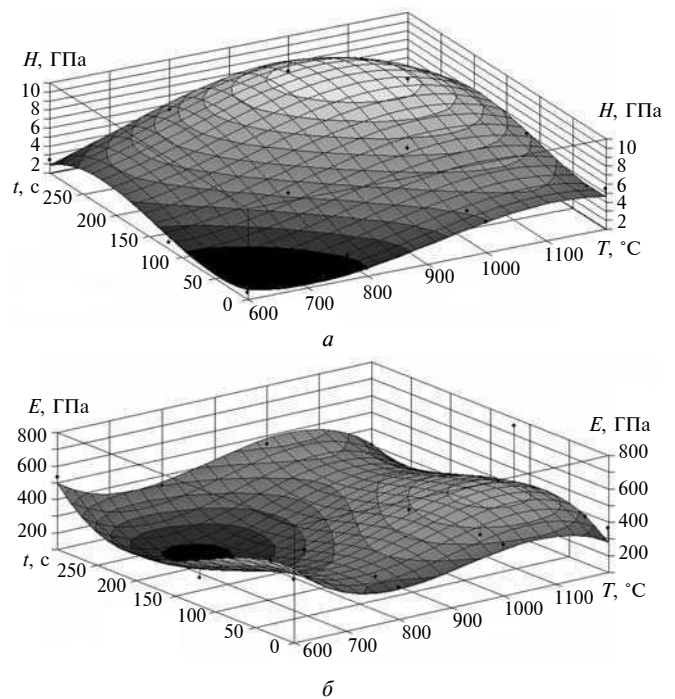


Рис. 4. Зависимости твердости H (а) и модуля упругости E (б) от температуры T и продолжительности t процесса ИТО

Таблица 2

Рассчитанные коэффициенты полиномиальной модели для аппроксимации данных твердости и модуля упругости оксидных матричных покрытий

Коэффициент модели	Значение коэффициента для	
	твердости H	модуля упругости E
a	69,29	9007,70
b	-0,25	-29,17
c	-0,20	-6,97
d	0,0003	0,03
e	0,0005	-0,01
f	0,0004	0,02
g	-0,0000001	-0,00001
h	-0,000001	0,00007
i	-0,0000001	-0,00002
j	-0,0000002	-0,000005

Установлено, что повышенная морфологическая гетерогенность игольчатой структуры покрытий TiO_2 активно стимулирует образование целостного комплекса "биосовместимое покрытие — биологическая ткань". Многочисленные нанометровые поры способствуют процессу адгезии клеток к поверхности покрытия (см. рис. 1, з). На данных электронных изображений скопления клеток показаны стрелочками, при этом оценить равномерность их распределения по поверхности можно с помощью РЭМ при использовании детектора отраженных электронов (см. рис. 1, в). Химическая неоднородность в составе образцов проявляется на изображениях в виде контрастирующих темных участков.

Модификация покрытий TiO_2 наночастицами ГА заметно улучшает клеточную адгезию и их дальнейшую пролиферацию с проникновением вглубь пористой структуры (рис. 2, д). Повышенная биоактивность ГА-керамики и морфологическая гетерогенность такой композиционной структуры обеспечивают ускоренное формирование клеточного монослоя и минимизацию участков покрытия без закрепленных клеток. Анализ результатов измерения твердости композиционных покрытий позволяет утверждать, что двуокись титана, модифицированная наночастицами ГА, является перспективным функциональным элементом биотехнической системы "имплантационная конструкция — покрытие — костная ткань" [4].

Выводы

В результате исследований установлено, что структура поверхности технического титана VT1-00 после ИТО характеризуется повышенной морфологической гетерогенностью и экстремально высокими физико-механическими свойствами. Покрытия двуокиси титана образованы нанокристаллами игольчатой, пластинчатой и призматической формы. Наилучшие показатели морфологии в сочетании с повышенными твердостью и качествами

биосовместимости отмечаются у нанокристаллических образцов покрытий, полученных при режимах ИТО 600-120, 800-120 и 1000-001, а также 1000-120 и 1200-120 при условии ограниченного доступа кислорода с образованием субмикроструктурного подслоя.

В результате анализа данных теста *in vitro* установлено, что фибробласты закрепляются в микропорах размером около 5...15 мкм. При этом клеточная адгезия наиболее активно происходит в присутствии субмикрометровых и нанометровых элементов морфологии пористого композиционного покрытия. Таким образом, можно утверждать, что покрытия из двуокиси титана TiO_2 характеризуются высокой биомеханической совместимостью и геометрической биоактивностью.

Обработка ТВЧ и последующее модифицирование при воздействии ИТО титановых металлоконструкций обеспечивают ускоренное образование на поверхности механически прочной композиционной структуры, состоящей из пористой металлооксидной матрицы TiO_2 и нанофазного биокерамического наполнителя ГА. Установлено, что тонкослойное пористое оксидное покрытие, модифицированное наночастицами ГА, формируемое при нагреве от 800 до 1200 °С и выдержке не менее 30 с, характеризуется высокой биоактивностью и показателями твердости на уровне 6...10 ГПа.

Библиографический список

1. Catledge S.A., Fries M., Vohra Y.K. Nanostructured surface modifications for biomedical implants // Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. 2004. № 1. P. 741—762.
2. Dorozhkin S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates // Biomaterials. 2013. № 31. P. 1465—1485.
3. Нанесение электретного покрытия на поверхность титановой ножки эндопротеза тазобедренного сустава / Н.В. Чернюк, К.В. Овчинников, Л.С. Пинчук и др. // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 1. С. 45—50.
4. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий $Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, P)$ для ортопедических и зубных имплантатов / Д.В. Штанский, М.И. Петржик, И.А. Башкова и др. // Физика твердого тела. 2006. № 48. Вып. 7. С. 1231—1238.
5. Structure of Composite Biocompatible Titania Coatings Modified with Hydroxyapatite Nanoparticles / A.A. Fomin, I.V. Rodionov, A.B. Steinhauer et al. // Advanced Materials Research. 2013. V. 787. P. 376—381.