

На правах рукописи



Ботаева Лариса Борисовна

**Разработка технологии изготовления металлокерамических изделий
для медицины на основе титана с оксидными и кальций-
фосфатными покрытиями**

Специальность

05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск - 2005

Работа выполнена в государственном научном учреждении Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской Академии наук и в государственном образовательном учреждении Томский политехнический университет

Научные руководители:

доктор технических наук
кандидат технических наук

Клименов Василий Александрович
Петровская Татьяна Семеновна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор
доктор физико-математических наук

Козик Владимир Васильевич
Шаркеев Юрий Петрович

Ведущая организация:
Северская государственная технологическая академия

Защита состоится «22» декабря 2005 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2., ауд. 117, факс (3822) 563-299.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 22.11.2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
к.т.н., доцент



Петровская Татьяна Семеновна

Актуальность работы

Титановые сплавы и металлокерамические композиции на их основе до сих пор остаются самыми эффективными материалами для создания имплантатов и других медицинских изделий. С точки зрения биосовместимости для длительно работающих в живом организме имплантатов предпочтительно использовать чистый титан, который в отличие от своих сплавов не содержит вредных для живого организма легирующих добавок, как правило, покрыт пассивирующей пленкой, имеет высокую пластичность, но недостаточные прочностные характеристики, в частности, по циклической долговечности. Вследствие этого, более 5 % внедренных имплантатов отторгается из-за развития некроза костной ткани, возникающего при поверхностном разрушении, выкрашивании и проникновении металлических частиц в окружающие ткани организма, что также ограничивает срок применения современных имплантатов.

Кроме того, при применении титана в медицинских конструкциях предъявляются повышенные требования к его жесткости и диэлектрическим свойствам поверхности.

Улучшение свойств титановых сплавов для применения в медицине велось по пути повышения его прочности за счет легирования, например, при получении титанового сплава TiAlV, поверхностного упрочнения, а в последнее время путем создания нанокристаллической структуры титана и регулирования его биологических свойств от биоинертности до биоактивности с помощью покрытий.

Для повышения диэлектрических свойств поверхностных слоев титана в технике и медицине широко используются различные методы оксидирования, причем для повышения биоинертных свойств титана используются методы электрохимического оксидирования. Покрытия с биоактивными свойствами наиболее эффективно формируются плазменным напылением порошка гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. При этом в последнее время наряду с разработкой состава покрытий, их макро- и микроструктурой, все большее внимание уделяется морфологии поверхности. Показано, что шероховатость поверхности оказывает существенное влияние на процессы формирования костных клеток на поверхности.

Впервые применение биоактивных покрытий на основе гидроксиапатита было предложено нидерландским ученым de Groot в 70 годах 20-го века и с тех пор активно развивалось в современных материаловедческих центрах. В России и СНГ следует отметить институт Патона (Киев), белорусское НПО «Порошковая металлургия», НПО «Композит» (Москва) и Саратовский государственный технический университет.

В Томске работы по синтезу порошка для биоактивных покрытий и технологии их нанесения были инициированы Томским политехническим университетом и Институтом физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН. В направлении практического использования имплантатов с покрытиями активно работает КНПО «Биотехника». Тем не менее, до сих пор остаются нерешенными вопросы, связанные с технологическими аспектами получения имплантатов с заданными механическими и биоактивными свойствами.

В связи с этим, актуальность работы определена необходимостью решения вопросов, связанных с повышением прочности, в том числе поверхностной прочности титана, долговременной стойкости покрытий при обеспечении соответствующей биосовместимости и биоактивности медицинских конструкций и имплантатов, применяемых в стоматологии и ортопедии.

Работа выполнена в плане научных исследований Лаборатории газотермических покрытий ИФПМ СО РАН по Приоритетным направлениям развития науки № 2727 п-П8 и 2728 п-П8 по разделам «Новые материалы и химические продукты» (биосовместимые материалы) и по Программе «Исследование роли диффузионно-контролирующих процессов в формировании структуры и упругопластических свойств многоуровневых объемных наноструктурных композитов с металлической матрицей. Разработка на их основе перспективных материалов для медицины и техники».

Цель работы:

Разработка составов и технологии упрочнения титановых изделий и имплантатов с керамическими биоинертными и биоактивными покрытиями.

Для достижения цели работы были поставлены и реализованы следующие **основные задачи**:

1. Получение порошкового материала гидроксиапатит и исследование условий формирования покрытий с регулируемой структурой при плазменном напылении.
2. Исследование влияния ультразвукового воздействия на структуру и механические свойства титана BT1-0.
3. Исследование влияния условий нанесения покрытий электрохимическим способом на титан BT1-0 с модифицированной ультразвуком поверхностью на морфологию и свойства покрытий.
4. Разработка технологических рекомендаций по получению биоинертных и биоактивных покрытий при изготовлении имплантатов и медицинских изделий.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что структура и свойства плазменно-напыленных гидроксиапатитовых покрытий зависят от свойств напыляемого порошка, его подготовки и режимов его напыления. Применение синтезированного гидроксиапатита позволяет получать покрытия, сбалансированные по основному элементному составу с костной тканью.
2. Показано, что макро- и микроструктура покрытий определяются условиями термической обработки порошка гидроксиапатита в турбулентной и ламинарной плазменных струях. При увеличении времени пребывания порошка в высокотемпературной зоне плазменной струи (ламинарное истечение) происходит получение более плотного (менее 20 % пористости), чем в случае турбулентного режима (30-40 % пористости) покрытия и образование аморфной фазы в более высокой концентрации - до 20 %. Соотношение аморфной и кристаллической фаз определяет долговременную прочность покрытий.
3. Установлено, что применение ультразвуковой обработки титана BT1-0 позволяет модифицировать его поверхностный слой, формируя его градиентное строение с мелкокристаллической структурой с размером зерна до 2,4 мкм, более высокими значениями микротвердости (~ 6000 по отношению к исходной 2250 МПа) и с низкой шероховатостью ($R_a = 0,37$ мкм по сравнению с исходной $R_a = 0,53$ мкм).
4. Установлено, что при микродуговом оксидировании титана, структура и свойства покрытий зависят от способа предварительной поверхностной обработки металлической подложки. Ультразвуковая обработка поверхности титановых образцов позволяет получать покрытия с повышенной адгезией (нагрузка при которой происходит отслоение покрытия от подложки возрастает с 0,25 Н до 0,75 Н).

Практическая ценность

Разработаны технологические схемы плазменного напыления и микродугового оксидирования, позволяющие получать медицинские имплантаты и конструкции с регулируемой биоактивностью.

Выявленные закономерности по ультразвуковой обработке титана и получению керамических покрытий могут быть использованы при создании имплантатов и медицинских конструкций с разной степенью биоактивности.

Сравнительные клинические испытания титановых имплантатов без покрытий, с оксидированными и плазменно-напыленными покрытиями прошли успешную клиническую апробацию в ОАО «Городская стоматологическая поликлиника», (г.

Ангарск). На основе полученных результатов получен совместный патент «Патент России № 2194536».

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования и установленные зависимости структуры биоактивных гидроксиапатитовых покрытий от режимов плазменного напыления (турбулентный и ламинарный).
2. Экспериментальные данные о влиянии ультразвукового воздействия на структуру и прочностные свойства титана BT1-0.
3. Способы получения электрохимических биоинертных и биоактивных покрытий на титане BT1-0 с улучшенными прочностными свойствами.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертации докладывались на 4-х научных конференциях, в том числе на 2-х международных: 2-й Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов», г. Томск, 1999 г.; 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов», г. Томск, 2000 г.; 8-м Корейско - Российском международном симпозиуме KORUS – 2004 «Наука и технологии», г. Томск, 2004 г.; 12-м Российско-Японском симпозиуме по обмену опытом в области медицины, г. Иркутск, 2005 г.

Публикация результатов

Содержание работы отражено в 11 публикациях, в том числе 10 статьях в рецензируемых журналах и трудах конференций, и патенте Российской Федерации (№ 2194536).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 144 страницах, содержит 40 иллюстраций, 16 таблиц, список цитируемой литературы состоит из 116 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, определены цели работы и её тематика, сформулированы положения выносимые на защиту, научная новизна результатов исследований и отражена их практическая значимость.

В первой главе рассмотрены физические и механические свойства титановых сплавов, используемых в медицине, представлен аналитический обзор методов повышения физико-механических свойств и нанесения биосовместимых покрытий на ортопедические, и стоматологические имплантаты. В соответствии с поставленной целью сформулированы задачи выполнения работы.

Вторая глава посвящена разработке материала для биоактивных покрытий, выбору методов нанесения покрытий и методов их исследования.

Порошок гидроксиапатита (ГА) получен механическим дроблением отожженной при 1000 °С животной кости, сохранившей минеральный матрикс, состав минералов костной ткани и оптимальную пористость. Полученный порошок имеет сложную колотую форму и губчатое строение, Рис. 1.

Химический состав порошка гидроксиапатита представлен основной фазой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ в присутствии следующих оксидов: 0,1-1,0 % MgO; 0,05-0,1 % SiO_2 ; 0,005-0,01 % NiO и 0,001-0,005 % (TiO_2 , MnO, FeO, Cr_2O_3 , V_2O_5).

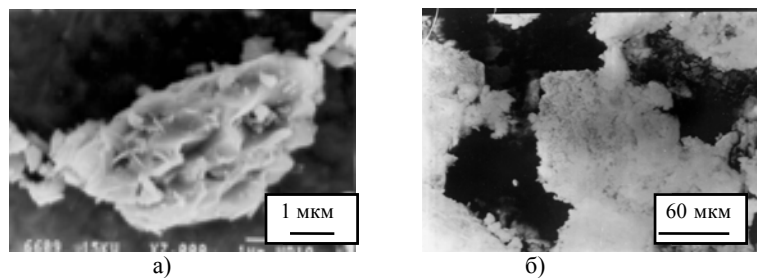


Рис. 1. Форма и строение частиц порошка гидроксиапатита.

Рентгенографически установлено, что наряду с основной кристаллической фазой гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, в небольших количествах присутствуют пирофосфат кальция $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Рис. 2.

В качестве материала для подложки и имплантируемых изделий выбран технически чистый титан марки ВТ1-0, который, по сравнению с другими металлами, используемыми в качестве имплантатов, имеет ряд преимуществ таких как, высокая биосовместимость; биои́нертность; практически отсутствие токсичности; хорошая коррозионная стойкость, благодаря образованию на поверхности пассивирующего оксидного слоя; низкая теплопроводность; малый коэффициент линейного расширения; относительно меньший, по сравнению со сталью удельный вес.

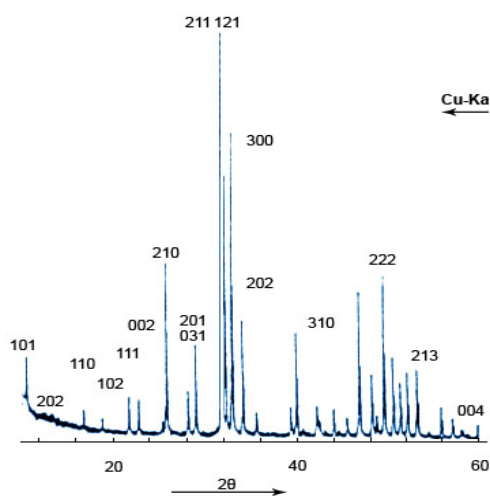


Рис. 2. Рентгенограмма порошка гидроксиапатита.

С целью получения биои́нертных покрытий на титане ВТ1-0, был выбран метод микродугового оксидирования (МДО), позволяющий формировать тонкие керамические покрытия на имплантатах, преимущественно небольших размеров с любым рельефом поверхности (отверстия, резьба и т.д.).

С целью получения биоактивных покрытий выбран метод плазменного напыления гидроксиапатитового порошка. Для этого были выбраны плазмотроны, работающие в турбулентном и ламинарном режимах. Рис. 3. иллюстрирует различие в характере турбулентной и ламинарной плазменных струй, в табл. 1 приведены оптимальные режимы напыления, определенные на основе измерения коэффициента использования порошка (КИП).



Рис. 3. Турбулентная (а) и ламинарная (б) плазменные струи.

Таблица 1. Оптимальные параметры напыления порошка гидроксиапатита.

Тип плазмотрона	Плазмо-образующий газ	Режимы работы плазмотронов		Расход порошка, кг/час	Дистанция напыления, мм
		Ток, А	Напряжение, В		
Турбулентный (Т)	Ar	500	30	2.0	70
Ламинарный (Л)	Ar	250	225	2.2	120

При исследовании свойств титана и покрытий на нем, мы руководствовались целесообразностью сочетания интегральных и объемных методов анализа (рентгенофазовый анализ, оптическая, растровая микроскопия) и методов с высокой степенью локализации, разрешения и чувствительности (электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, микродифракционный анализ, стандартизированные методы измерения механических характеристик и т.п.). Применение в комплексе названных методов исследования позволило провести наиболее полный анализ структуры, фазового состава и механических свойств, что весьма затруднительно делать при использовании только части этих методов.

Третья глава посвящена формированию гидроксиапатитовых покрытий на титане BT1-0 методом плазменного напыления и исследованию их структуры и свойств.

В этом разделе работы представлены результаты исследования структуры и фазового состава покрытий, напыленных в различных условиях, а также результаты их сравнения, как между собой, так и с результатами анализа минеральной составляющей костного матрикса, образовавшегося на покрытии в биологической среде. Условия плазменного напыления гидроксиапатитовых покрытий представлены в табл. 2.

Таблица 2. Условия нанесения и толщина гидроксиапатитового покрытия.

Материал частицы и подложки	Дисперсность порошка, D_p , мкм	Дистанция напыления, L, м	Скорость частиц порошка, v_p , м/с	Температура частиц порошка, T_p , К	Толщина покрытия, h, мкм
$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ – BT1-0	70÷100	0,07	100÷140	≤ 1900	100 - 250

Методами рентгеновской дифрактометрии определено, что в покрытиях, напыленных турбулентной и ламинарной плазменными струями определяется одна кристаллическая фаза - гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. По данным рентгеноструктурного анализа определены параметры кристаллической решетки и рентгеновская плотность основной

фазы (табл. 3). Отличие параметров кристаллической решетки и рентгеновской плотности гидроксиапатита в исходном порошке и в покрытиях, свидетельствует о различных термических условиях формирования покрытий в турбулентной и ламинарной струях. Сравнение значений рентгеновской плотности с соответствующими значениями пикнометрической плотности материала покрытий, показывает наличие дефектности кристаллической структуры покрытий.

Таблица 3. Характеристики кристаллографической структуры гидроксиапатитовых покрытий (ГАП), напыленных турбулентной (Т) и ламинарной (Л) плазменной струями.

Образец	Порошок ГА	ГАП (Т) I	ГАП (Т) II	ГАП (Л) I	ГАП (Л) II
Толщина покрытия, мкм	-	30	150	150	250
Объем элементарной ячейки, Å ³	519,35	521,35	517,74	536,2	531,1
Рентгеновская плотность, г/см ³	1,596	1,589	1,601	1,546	1,561

Для оценки структуры поверхности плазменно-напыленных гидроксиапатитовых покрытий проведена растровая электронная микроскопия. На Рис. 4 можно наблюдать характер границы раздела «покрытие – подложка», размер пор от 3 до 20 мкм, наличие дендритных структур из неоплавленных частиц.

Электронная микроскопия фольг диаметром 3 мм, приготовленных механическим и ионным утонением образцов из различных участков покрытия, (Рис. 5-8) напыленного турбулентной плазменной струей, толщиной около 100 мкм, позволила обнаружить помимо основной фазы гидроксиапатита (Рис. 5) кристаллиты фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кристаллиты карбонизированного гидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Размеры обнаруживаемых кристаллитов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Характеристика кристаллических фаз ГАП.

Тип покрытия	Средние размеры кристаллической фазы в покрытии, нм				
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
ГАП (Т)	93 (реже 1-2 мкм)	31 - 212	73	-	100
ГАП (Л)	22 - 26	15 - 20	20	130 - 145	-

Для основной фазы ГАП (Т) – гидроксиапатита характерен большой разброс значений размеров кристаллитов от 93 нм до 2 мкм. Фосфат кальция и его гидраты присутствуют в виде кристаллитов с субмикронной и нано- структурой. Располагаются данные фазы, в основном, внутри кристаллитов основной фазы. Аморфная фаза методом электронно-микроскопического анализа в данном типе покрытий не обнаружена.

Интенсивная термообработка порошка в ламинарной плазменной струе приводит к образованию оплавленных покрытий, характеризующихся иным составом и структурой нежели ГАП (Т).

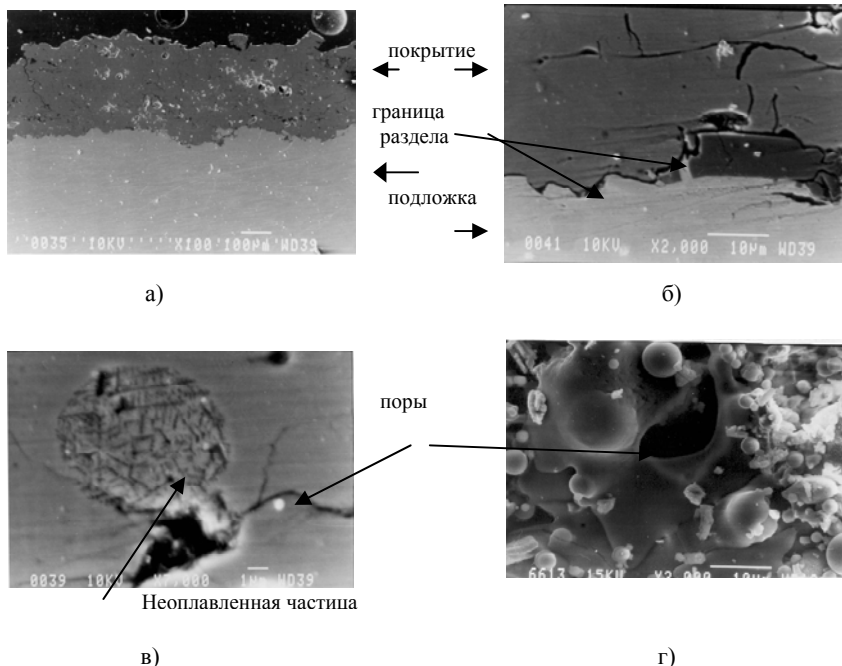


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности плазменно-напыленного гидроксиапатитового покрытия: а, б, в – поперечное сечение, г – поверхность покрытия.

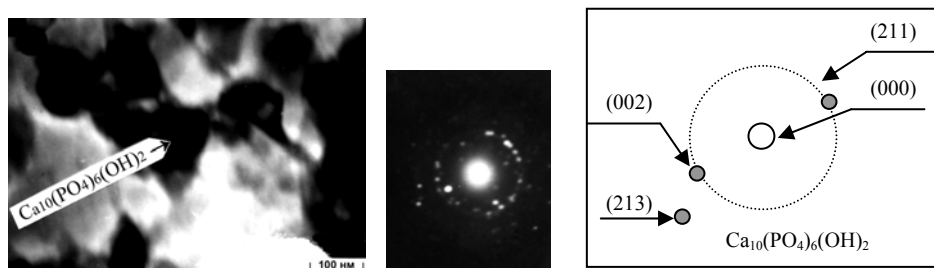


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение основной фазы гидроксиапатита в покрытии, напыленном турбулентной плазменной струей.

Исследования структуры и фазового состава покрытий толщиной 150 и 250 мкм, напыленных ламинарной струей, позволили установить некоторые особенности таких покрытий. По данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов (табл. 3, 4), установлено, что основными фазами в исследуемых покрытиях являются: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Рис. 6). Изменение режимов напыления и толщины покрытия приводит к изменению соотношения кристаллической и аморфной фаз в покрытии.

Послойное исследование строения поверхности металлических подложек и покрытий на продольных и поперечных шлифах позволило сделать вывод о том, что образование апатитового слоя осуществляется из частично оплавленных частиц в контактной зоне с высокой пористостью и структурной неоднородностью (Рис. 7). С нарастанием толщины покрытия степень кристалличности увеличивается в покрытиях, напыленных ламинарной и турбулентной струями, но, судя по характеристикам кристаллической структуры (табл. 4) размеры кристаллитов остаются меньше, чем размер зерна в исходном порошке ГА. В покрытиях, напыленных ламинарной плазменной струей размеры кристаллитов меньше, чем в покрытиях ГАП (Т). Фазовый состав покрытий также отличается.

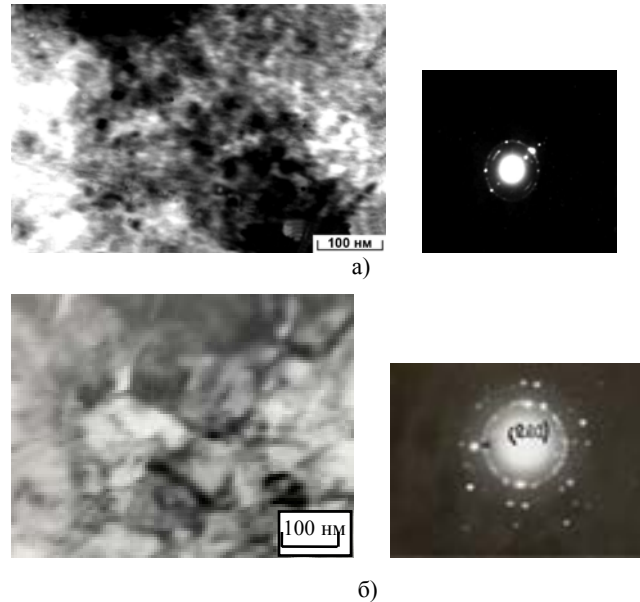


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение основной фазы гидроксиапатита (а), фосфата кальция и его кристаллогидрата (б) в покрытии, напыленном ламинарной плазменной струей.

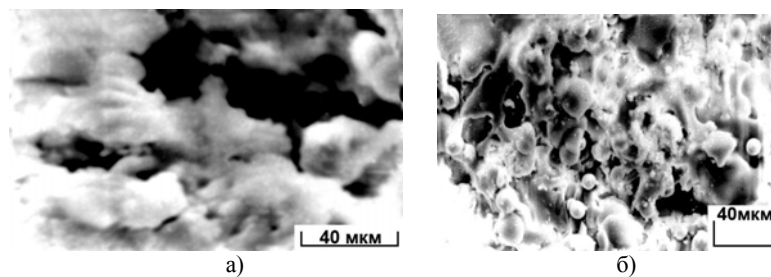


Рисунок 7. Металлографическое изображение контактной зоны покрытия с подложкой: а) поперечное изображение, б) продольное.

Происходит уменьшение областей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (продукта разложения ГА). В то же время фиксируются: пирофосфат кальция $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaO , различные гидрокарбонаты кальция и тройной гидрофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Кристалличность покрытия, в основном, определяется присутствием фазы гидроксиапатита, фосфата кальция и тройного гидрофосфата кальция, причем последний имеет наиболее крупные размеры кристаллитов, по границам которых располагаются наномерные частицы фосфата кальция (Рис. 8). В целом, размеры кристаллитов в данном типе покрытий в 1,5-2 раза меньше, чем в покрытиях, напыленных турбулентной плазменной струей. Аморфные структуры обнаружены между частично оплавленными частицами гидроксиапатита. Для достаточно протяженных участков характерны электроннограммы, подтверждающие аморфное состояние материала (Рис. 8 а). Гидроксиапатит имеет относительно невысокую скорость охлаждения для аморфизации, которая в присутствии стеклообразователя типа P_2O_5 достигает значений $8,6 \cdot 10^5 \text{ K/c}$. В процессе нагрева порошка в плазме выше температуры солидуса частичное разложение гидроксиапатита, о чем говорит присутствие CaO , способствует возникновению зональной ликвации ГА - P_2O_5 , приводящей к появлению расплава и аморфной фазы в охлажденном покрытии. В нерасплавленной зоне структура основной фазы гидроксиапатита представлена субмикроструктурными зернами (Рис. 8 б).

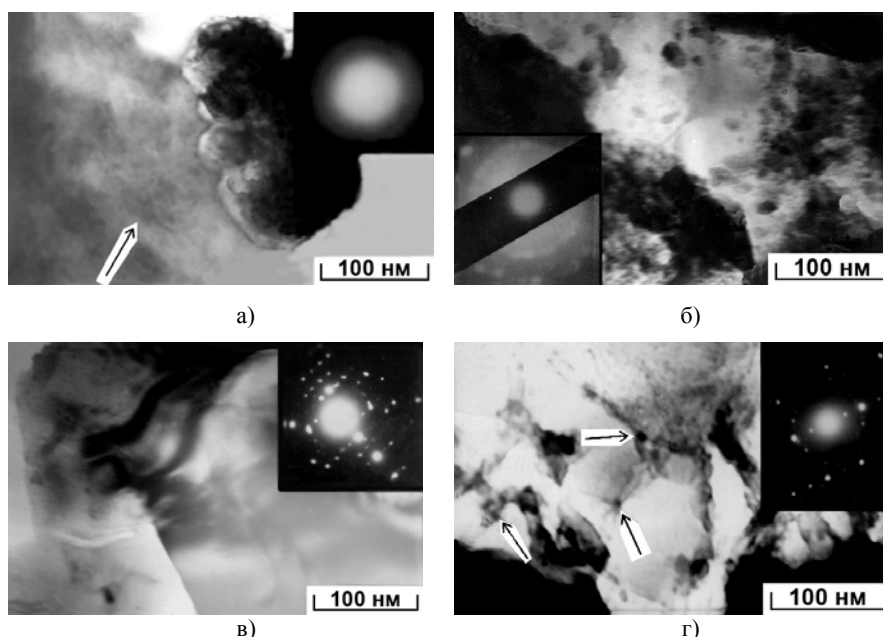


Рисунок 8. Аморфно-кристаллическое строение тонкой пленки покрытия, напыленного ламинарной плазменной струей: а) аморфное состояние основной фазы ГА, б) аморфное и кристаллическое состояние включений $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в) кристаллические включения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, г) наномерные включения $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в кристаллическом ГА.

Факт разложения гидроксиапатита при нагреве до γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ отмечается в литературе, однако кинетика этого превращения сложна и причины присутствия γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в исследованном покрытии трудно объяснить. С другой стороны можно отметить, что присутствие этой фазы, как продукта термического разложения ГА, согласуется с данными диаграммы равновесного состояния системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, а следовательно можно говорить о присутствии стабильных фаз.

Технологическая схема плазменного напыления покрытий представлена на Рис.9.



Рис. 9. Технологическая схема плазменного напыления биоактивных покрытий турбулентной и ламинарной плазменными струями

В заключение этой главы можно сделать вывод о том, что различия в термических условиях обработки порошка гидроксиапатита в турбулентной и ламинарной плазменных струях сказываются на особенностях макро и микроструктуры получаемых покрытий и позволяют получать покрытия с регулируемой структурой и свойствами.

В четвертой главе исследовано влияние ультразвуковой обработки на структуру и физико-механические свойства титана ВТ1-0 и рассмотрен процесс формирования на нем покрытий электрохимическими методами.

Предварительно, титан отжигался при $T = 650$ °С в вакуумной печи для утоньшения на поверхности естественного оксидного слоя и снятия внутренних напряжений. Новый, более тонкий оксидный слой, не должен оказывать значительного препятствия инструменту при поверхностной упрочняющей обработке.

Перед нанесением покрытий титановые образцы подвергались ультразвуковой поверхностной обработке с целью повышения механических свойств и модифицирования поверхности. Ультразвуковая обработка (УЗО) проводилась на установке УЗГ-01/22.

В результате ультразвукового воздействия наиболее значительные изменения структуры происходят в приповерхностном слое. На Рис. 10 представлено металлографическое изображение поперечного сечения титанового образца. Можно наблюдать сформированную на глубине до 60 мкм структуру с зернами, вытянутыми по направлению движения обрабатывающего инструмента. Размер зерна в приповерхностном слое изменился с первоначального 9,6 до 2,4 мкм.

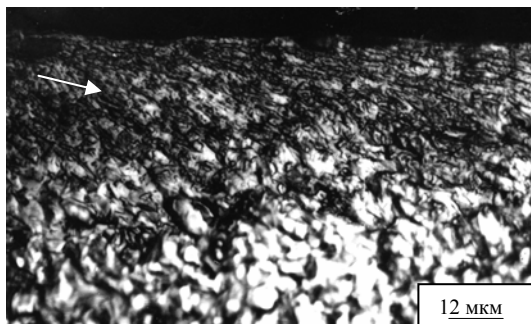


Рис. 10. Металлографическое изображение микроструктуры поперечного сечения титана VT1-0 после ультразвуковой обработки

Результаты исследования микротвердости образцов, обработанных и необработанных ультразвуком представлены на Рис.

11. Установлено, что микротвердость титана VT1-0 в состоянии поставки и после последующего отжига изменяется незначительно и составляет 2250 и 2100 МПа соответственно.

На обработанной ультразвуком поверхности отожженного титанового образца средняя величина микротвердости достигает от 6068 ± 606 МПа. Распределение микротвердости с обработанной стороны по глубине исследуемого образца неравномерно снижается с 5000 до 2300 МПа.

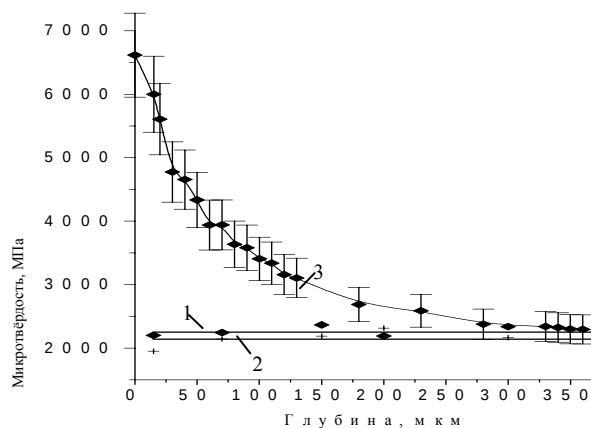


Рис. 11. Распределение микротвердости по глубине образцов титана VT1-0: 1 – исходное состояние, 2 – исходное состояние после отжига; 3 – после УЗО и предварительного отжига.

Для исследования характера поверхности после УЗО, проведено

исследование морфологии поверхности титана (Рис. 12), которое выявило следующие

закономерности. Поверхность образца, обработанного ультразвуком, имеет однородный выглаженный волнистый рельеф. Шероховатость значительно снижена по сравнению с исходным состоянием: до обработки $Ra = 0,53$ мкм, после обработки $Ra = 0,37$ мкм.

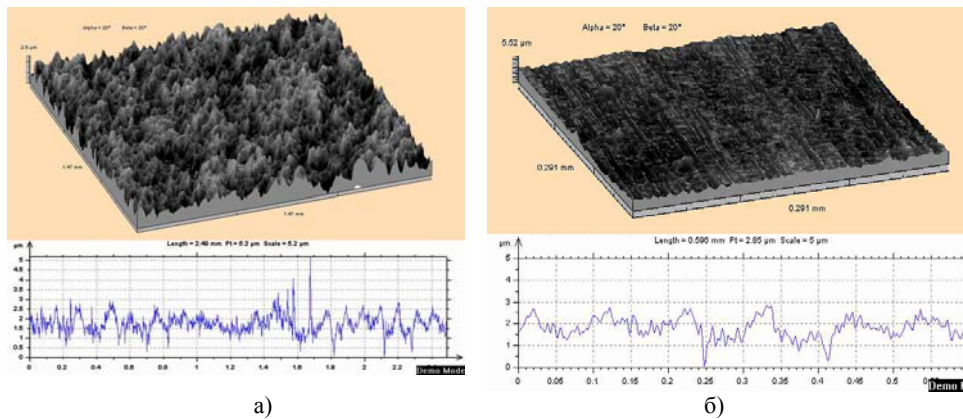


Рис. 12. Трехмерное изображение поверхности и профиля шероховатости поверхностей отожжённого титана BT1-0: а) не обработанной ультразвуком, $Ra = 0,53$ мкм; б) обработанной ультразвуком, $Ra = 0,37$ мкм.

Все образцы подверглись традиционной очищающей обработке перед нанесением покрытий. Нанесение покрытий происходило в ванне с электролитом - 25 % ортофосфорной кислотой H_3PO_4 , между двумя молибденовыми электродами. Нанесение покрытий в растворе ортофосфорной кислоты способствует внедрению фосфора в структуру покрытия и следовательно обеспечению его биосовместимости.

Оксидирование проводилось в импульсном режиме с одновременной подачей обратного тока или без него. Диапазон рабочих токов составлял 0,1 – 5,0 А, напряжения 120 – 150 В, время оксидирования варьировалось от 2 до 60 мин. Полученные покрытия имеют темно-серый цвет, характерный для оксида титана.

Внешний вид покрытий по данным растровой электронной микроскопии представлен на Рис. 13. На Рис. 13 а изображен поперечный срез покрытия, толщина которого составляет от 15 до 20 мкм. Покрытие имеет рыхлую поверхность с ярко-выраженными кратерообразными углублениями, Рис. 16 б, по периметру и внутри которых располагаются поры размером от 2 до 10 мкм, Рис. 13 в.

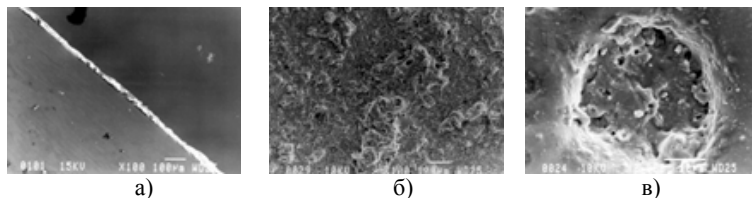


Рис. 13. Растровая электронная микроскопия титанового покрытия, сформированного на подложку методом МДО: а) поперечный срез покрытия, $\times 100$ б) и в) поверхность покрытия, при разном увеличении $\times 100$ и $\times 2000$:

Фазовый состав покрытий определяли после их отжига при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате электрохимического оксидирования в растворе электролита H_3PO_4 в состав сформированного покрытия входят ионы титана и PO_4^{3-} в связанном виде. Рентгенофазовый анализ показал, что структура покрытия аморфная с немногочисленными включениями анатаза, кристаллических фаз рутила и фосфат титана.

На Рис. 14 представлены результаты исследования морфологии покрытий, нанесенных на титановые подложки, без и с ультразвуковой обработкой. На рисунке можно визуальнo наблюдать, что рельеф покрытий повторяет рельеф подложек. Рельеф поверхности покрытия сохраняет характер, приданный титановой подложке ультразвуковой обработкой, и состоит из чередующихся углублений и гребней с расстоянием между ними 130 – 150 мкм. Значения R_a поверхностей с УЗО и без неё практически выравниваются и становятся 0,59 и 0,57 мкм соответственно.

Исследование адгезии покрытий методом царапания, выявило улучшенные показатели по адгезионной прочности покрытий, нанесенных на титановый сплав с предварительной ультразвуковой обработкой (0,75 Н по сравнению с 0,25 Н), несмотря на то, что толщина такого покрытия не превышает толщину покрытия, нанесенного на необработанную ультразвуком поверхность.

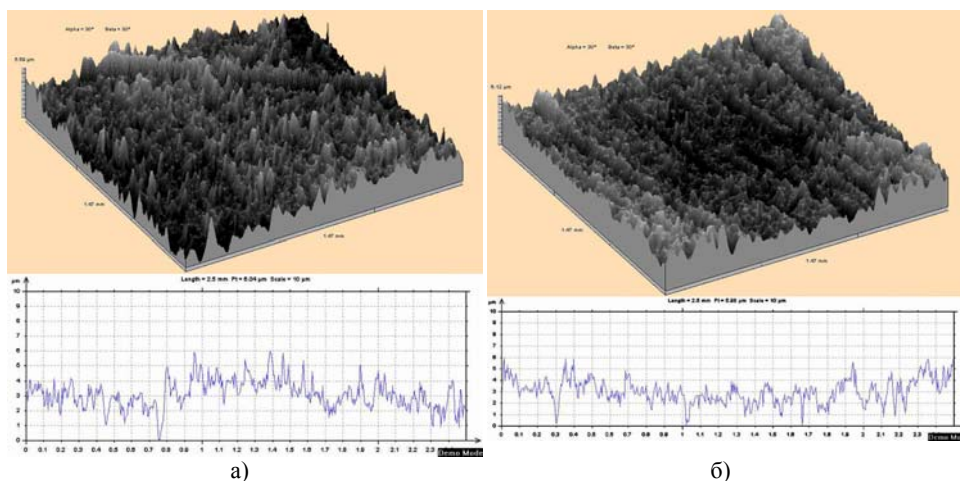


Рис. 14. Трехмерное изображение поверхности и профиля шероховатости поверхности оксидного покрытия, сформированного на подложку методом МДО: а) не обработанную ультразвуком, $R_a = 0,57\text{ мкм}$; б) обработанную ультразвуком, $R_a = 0,59\text{ мкм}$.

Среднее значение микротвердости на поверхности покрытия, оксидированного способом МДО на обработанную ультразвуком подложку, составляет $2496 \pm 25\text{ МПа}$. На поверхности покрытия, нанесенного на необработанную ультразвуком подложку, микротвердость не превышает значений $1539 \pm 15,4\text{ МПа}$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что ультразвуковое воздействие формирует более углубленный рельеф электрохимических покрытий. В дополнение к этому, ультразвуковая обработка формирует переходный приповерхностный слой титана с повышенной микротвердостью, благодаря чему снижается скачок градиента

микротвердости между титаном и покрытием, обеспечивая тем самым улучшенные прочностные свойства покрытий.

Описанные выше покрытия относятся к типу биоинертных, которые позволяют снизить нежелательный электрогенез и уменьшить процесс биодеградации имплантата, но образуют с костью только механическую связь вследствие прорастания волокон и клеток соединительной ткани в поры диэлектрического слоя.

Следующим этапом развития стоматологических и ортопедических имплантатов является создание материалов, активно и целенаправленно влияющих на механизмы перестройки костной ткани по типу остеокондукции и остеоиндукции.

В качестве материала для таких покрытий был выбран гидроксиапатит. Оксидирование образцов проводилось в перенасыщенном растворе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ в 25 % H_3PO_4 . Оксидирование проводилось в импульсном режиме с одновременной подачей обратного тока или без него. Диапазон рабочих токов составлял 0,1 – 5,0 А, напряжения 120 – 150 В, время оксидирования варьировалось от 2 до 10 мин. Полученные покрытия имеют светло-серый однородный цвет.

На Рис. 15 изображен поперечный срез покрытия, толщина которого составляет от 20 до 35 мкм. Покрытие имеет значительно более развитую, чем у биоинертных покрытий, поверхность. Средний размер пор в кальций-фосфатном покрытии составляет от 10 до 15 мкм, Рис. 15 б и в.

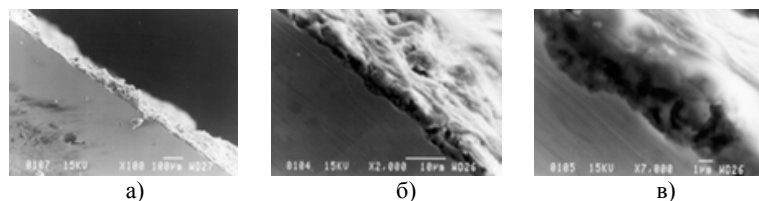


Рис. 15. Растровая электронная микроскопия поперечного среза титан-кальций-фосфатного покрытия при разном увеличении: а) $\times 100$, б) $\times 2000$, в) $\times 7000$.

Методом рентгенофазового анализа установлена рентгеноаморфность покрытия. После последующей термообработки покрытия при $T = 900^\circ\text{C}$ обнаруживаются рутил и анатаз в небольших количествах, и другие фазы: фосфаты титана, кальций титанофосфат, кальций титанат и кальций фосфаты. Гидроксиапатит достоверно не определяется, хотя на рентгенограмме имеются некоторые из характерных ему отражений.

На Рис. 16 представлены результаты исследования морфологии кальций-фосфатных покрытий. На Рис. 16 б видно, что рельеф поверхности сохраняет волнистый характер, приданный титановой подложке ультразвуковой обработкой и состоит из гребней и углублений размером до 160 мкм. При этом покрытие толщиной около 35 мкм сохраняет объем и размер пор (10-15 мкм), присущий кальций-фосфатным покрытиям, которые были описаны выше.

Можно предположить, что такой рельеф покрытия будет способствовать активной роли имплантата в процессе костеобразования. Так как помимо присутствующих в покрытии пор, описанные выше углубленные ячейки, по видимому могут служить дополнительными источниками зарождения костной ткани на имплантате.

При увеличении времени оксидирования происходит увеличение толщины покрытия в 2 раза. Вследствие того, что углубленные полупоры заполняются материалом покрытия,

изменяется характерный для ультразвуковой обработки рельеф покрытия, он становится более однородным, без ярко выраженных гребней и полупор.

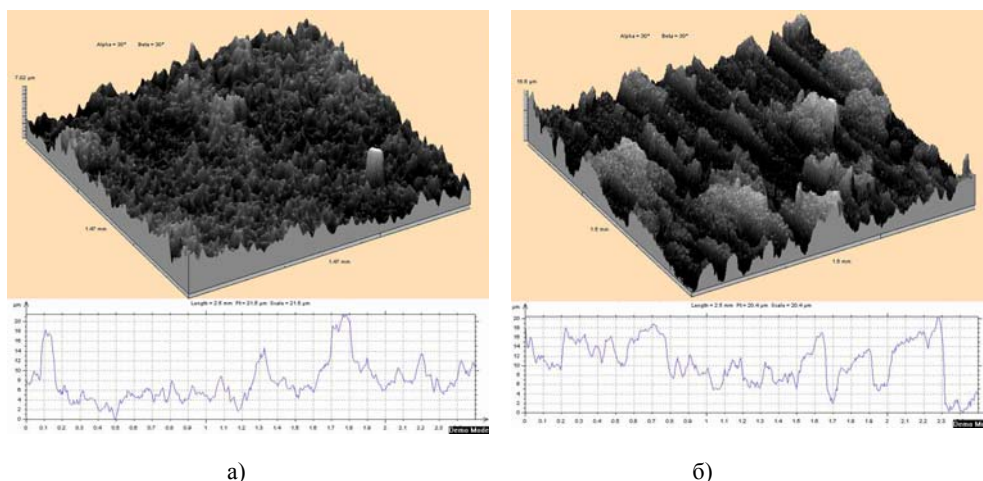


Рис. 16. Трехмерное изображение поверхности и профиль шероховатости поверхности кальций-фосфатного покрытия, сформированного методом МДО на подложку: а) не обработанную ультразвуком, $R_a = 0,57$ мкм; б) обработанную ультразвуком, $R_a = 2,3$ мкм.

Исследование прочностных свойств покрытий методом измерения микротвердости и адгезии показал следующие результаты. Микротвердость поверхности покрытия, нанесенного методом МДО на обработанную УЗО подложку, достигает 800 ± 8 МПа. Микротвердость кальций-фосфатного покрытия, нанесенного на подложку без УЗО составляет от $250 \pm 2,5$ МПа.

Исследование адгезии покрытий методом царапания выявило улучшенные показатели по адгезионной прочности покрытий, нанесенных на титан с предварительной ультразвуковой обработкой: 1,4 Н по сравнению с 0,8 Н для титана, не обработанного ультразвуком.

Для изучения биологической совместимости имплантатов с покрытиями, полученными методами плазменного напыления и микродугового оксидирования были проведены экспериментальные и клинические исследования в Центре имплантологии ОАО «Городская стоматологическая поликлиника» (г. Ангарск). Результаты исследований показали, что: покрытие имплантатов гидроксиапатитом с характеристиками близкими к фазовому составу гидроксиапатита костного матрикса, оказывает стимулирующее действие на процессы восстановления костной ткани в области имплантации, а также вызывает сокращение сроков образования связи имплантат-кость, проявляет биологическую активность и обеспечивает стойкий длительный (более 8 лет) успех имплантации. Все это позволило рекомендовать применение гидроксиапатита для покрытия стоматологических имплантатов и получить совместный патент «Патент России № 2194536».

Технологическая схема формирования покрытий методом МДО представлена на Рис. 17.



Рис. 17. Технологическая схема нанесения биоинертных и биоактивных покрытий методом МДО.

Основные выводы:

1. Различие в термических условиях обработки порошка гидроксиапатита при изменении турбулентного режима плазменного напыления на ламинарный, увеличивает долю частиц порошка нагреваемых до плавления, и тем самым определяет особенности макро- и микроструктуры получаемых покрытий, соотношение аморфной и кристаллической фаз, и позволяет прогнозировать их долговременную прочность на имплантатах.

2. Установлено, что при напылении турбулентной и ламинарной плазменными струями получаемые покрытия различаются по фазовому составу. В покрытии, напыленном турбулентной плазменной струей, основной фазой является гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, присутствуют также кристаллиты фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, кристаллиты одноводного кристаллогидрата фосфата кальция $Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и кристаллиты карбонизированного гидрофосфата кальция $Ca(PO_4, CO_3)_2(OH)_2$. При переходе на ламинарный режим истечения плазменной струи основными фазами в

покрытии являются гидроксипатит и фосфат кальция, при этом происходит уменьшение областей фосфата кальция, в то же время фиксируются: пирофосфат кальция $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, оксид кальция CaO и тройной гидрофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$.

3. Экспериментально установлено, что влияние ультразвуковой обработки на свойства титана BT1-0 заключается в изменении морфологии поверхности, измельчении зерна с 9 мкм до 2 мкм и повышении поверхностной микротвердости с 2300 до 6000 МПа. Характер распределения микротвердости по глубине 100 мкм коррелирует с наблюдаемыми структурными изменениями и определяется исходной структурой, состоянием поверхности, интенсивностью и продолжительностью деформирования материала.

4. Установлено, что микродуговое оксидирование на титановые подложки с модифицированной ультразвуком поверхностью формирует биоинертные оксидные покрытия, которые повторяют волнистый упорядоченный рельеф поверхности, имеют более плотную структуру, повышенные значения микротвердости (повышение с 1500 до 2500 МПа) и адгезии (нагрузка при которой происходит отслоение покрытия от подложки возрастает с 0,25 Н до 0,75 Н).

5. Установлено, что введение в состав электролита порошка гидроксипатита при микродуговом оксидировании на обработанную ультразвуком подложку позволяет получать кальций-фосфатные покрытия, обладающие биоактивными свойствами, модифицированной поверхностью и также повышенными значениями микротвердости (повышение с 180 до 630 МПа) и адгезии (нагрузка при которой происходит отслоение покрытия от подложки возрастает с 0,8 Н до 1,3 Н).

6. Ультразвуковая обработка формирует переходный слой титана с повышенной микротвердостью, который позволяет снижать скачок градиента микротвердости между титаном и покрытием, обеспечивая тем самым улучшенные прочностные свойства покрытий на имплантатах.

Публикация результатов

1. Karlov A.V., Klimenov V.A., Trofimov V.V., **Botaeva L.B.** Anderung von Struktur und Phasenzusammensetzung der bioaktiven und bioinerten Schichtrn auff Legierungen fur die Medizin wahrend Versuchen in vivo. // Biomedizinische Technik. Biomedical Engineering. Band 41, Ergänzungsband 1. 1996. - P. 444.
2. Клименов В.А., Сенчило Ж.Г., **Ботаева Л.Б.**, Семухин Б.С. Особенности формирования нанокристаллических структур плазменно-напыленных покрытий. // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Материалы межрегиональной конференции с международным участием (17-19 декабря 1996 г.) / Отв. Редактор В.Е. Редькин. Красноярск: КГТУ, 1996. 356 с.
3. Клименов В.А., Иванов Ю.Ф., Карлов А.В., Солоненко О.П., Трофимов В.В., Семухин Б.С., **Ботаева Л.Б.** Структура и фазовый состав апатитовых покрытий на имплантатах при плазменном напылении // Перспективные материалы. – 1997. №5. – С. 44-50.
4. Klimenov V.A., Ivanov Yu.F., Karlov A.V., Solonenko O.P., Trofimov V.V., Semukhin B.S., **Botaeva L.B.** Structure and phase composition of apatite coatings on implants in plasma spraying. // J.of Advanced Materials. 1997. 3(5). P.402–408
5. V. E. Panin, V. A. Klimenov, S. V. Panin, V.M. Shepel, **L.B. Botaeva.** Investigations of the Influence of Ceramic Coating TiO_2 on Plastic Deformation of Titanium. Proceedings of the International Conference on Surface Engineering, Shanghai, China, 1997. PP. 568-571.

6. Трофимов В.В., Федчишин О.В., Клименов В.А., **Ботаева Л.Б.** Влияние биосовместимых покрытий на связь между костной тканью и имплантатом // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра СО РАМН. 1998. №1 (7). – С. 54-56.
7. **Ботаева Л.Б.** Исследование влияния ультразвуковой обработки поверхности на структуру и свойства титановых сплавов BT1-0 и BT5-1 // II Всероссийская конференция молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов», 23-25 ноября 1999 г. г. Томск, с.103-104.
8. Казачонок Н.С. Сон А.А., **Ботаева Л.Б.**, Панин А.В. Влияние состава приповерхностного слоя на процессы пластической деформации титанового сплава BT5-1 // III Всероссийская конференция молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов», 12-14 декабря 2000 г. г. Томск, с.35-36.
9. Способ формирования биоактивного покрытия на имплантат, Патент России №2194536, 2002, Клименов В.А., Шепель В.М., **Ботаева Л.Б.**, Трофимов В.В., Федчишин О.В.
10. **L.B. Botaeva**, V.A. Klimenov, V.I. Vereshagin, T.S. Petrovskaya, V.P. Ignatov. Influence of Ultrasound Treatment of Titanium on the Formation of Calcium-Phosphate Coating Relief // Proceedings of the 8th Korean-Russian International Symposium on Science and Technology, 2004, p. 99 – 100.
11. O.V. Fedchishin, V.V. Trofimov, V.A. Klimenov, **L.B. Botaeva**, Biologically active dental implant covering for osteogenesis stimulation // Program and Abstracts of The XII Symposium of the Russia-Japan Medical Exchange, September 20-21, 2005, Krasnoyarsk, Russia, p. 424.