

Создание биосовместимых покрытий на медицинских титановых имплантатах анодированием в сернокислых электролитах

И. В. Родионов

Дана краткая характеристика медицинских костных имплантатов и материалов для их изготовления. Обосновано применение титана в имплантологии как материала, обладающего наиболее высокой биомеханической совместимостью с костными структурами. Приведены основные параметры биопокрытий, получаемых анодным оксидированием, и их влияние на биоинтеграцию титановых имплантатов. Исследованы возможности формирования титанооксидных покрытий с высокими качествами биоактивности при анодной обработке имплантатов в различных сернокислых электролитах.

Введение

Костные имплантаты широко используются в медицине как технические средства временной или постоянной хирургической коррекции функций костей конечностей, позвоночника, черепа, челюстно-лицевого скелета [1–4]. Материалы таких имплантатов должны обладать биологической совместимостью с костной тканью, а также механической совместимостью с действующими нагрузками. Указанной биомеханической совместимостью обладает ограниченное число имплантационных материалов, в том числе нержавеющая сталь, кобальтохромовые сплавы, а также титан, цирконий, тантал и их сплавы [5, 6]. Наиболее благоприятным сочетанием биомедицинских качеств и технико-экономических показателей обладает титан, чаще всего применяемый для изготовления костных имплантатов.

Функционирование таких имплантатов дает наилучшие лечебно-реабилитационные результаты в условиях проявления их биоактивности, характеризующейся протеканием процессов биоинтеграции поверхности имплантата с окружающей костной тканью. При этом между поверхностью и тканью происходит биоэлектрохимическое взаимодействие, за счет чего при наличии поверхностного рельефа и

микронесплошностей в них прорастают клетки биоструктур с образованием высокоэффективной биотехнической системы “имплантат – костная ткань”.

Качествами биоактивности обладают биокерамические материалы, такие как гидроксипатит, биостекло, биоуглерод, оксиды биосовместимых металлов, однако, у них отсутствует необходимая механическая совместимость. Поэтому данные материалы используются для нанесения имплантационных биопокрытий различными методами [7], из которых комплекс наилучших биоактивных качеств формируется при анодном оксидировании титановых имплантатов [8, 9].

Функционирование костных имплантатов происходит при воздействии крови, лимфы, тканевой жидкости, представляющих нейтральные электролиты и оказывающих коррозионное воздействие на титанооксидное покрытие имплантатов. Возможное протекание коррозии сопровождается анодными процессами ионизации атомов металла и переходом ионов в окружающую костную ткань. Из-за этого изменяются свойства покрытия, в костной ткани возникает металлоз, нарушающий нормальные клеточные процессы, что приводит к воспалительным явлениям, расшатыванию и отторжению имплантата.

По указанным причинам коррозионная стойкость титанооксидного покрытия, характеризующаяся электродным потенциалом, рассматривается как важнейший показатель биоактивности, связанный с фазовым составом покрытия и его физико-механическими свойствами. На этом основании в данной работе исследуется влияние условий и режимов анодного оксидирования на поверхностно-структурные характеристики, фазовый состав и коррозионное поведение оксидного покрытия.

Методика эксперимента

Образцами служили пластины из технического титана ВТ1-00 площадью рабочей поверхности 200 мм², которые перед анодным оксидированием подвергали пескоструйной обработке порошком Al₂O₃ дисперсностью 250 – 500 мкм на установке “Чайка-20” при давлении воздуха 0,65 МПа в течение 8 мин. Это создавало поверхностные микродеформации и повышенную химическую активность титановой поверхности, необходимые для улучшения условий ее окисления, а также для получения пористого и адгезионно-прочного покрытия.

В качестве электролитов анодирования использовали растворы реактивов квалификации “х.ч.” в дистиллированной воде следующих составов: электролит №1 — 200 г/л H₂SO₄, электролит №2 — 200 г/л H₂SO₄ + 50 г/л CuSO₄ · 5 H₂O. Добавление в сернокислый электролит №2 сульфата меди CuSO₄ обеспечивало повышение скорости роста толщины оксидного покрытия за счет активирующего действия ионов Cu на титановый анод.

Электрохимическое оксидирование проводили в специальном электролизере при значениях анодной плотности тока 5 – 50 мА/см², температуре сернокислых электролитов 25, 35, 45, 55°C и продолжительности процесса 20 – 50 мин.

Исследование физико-химических и механических свойств титанооксидных покрытий, определяющих уровень биосовместимости анодированных имплантатов, включало установление характеристик толщины, микротвердости, шероховатости поверхности, морфологии, фазового состава и коррозионного поведения покрытия.

Толщину получаемых покрытий определяли с помощью оптической микроскопии на специально изготовленных микрошлифах, которые приготавливали по стандартной методике подготовки образцов для металлографических исследований. Измерения проводили с использованием микроскопа МИМ-7, имеющего окуляр с размерной микрометрической шкалой, при увеличении в 190 раз.

Микротвердость титанооксидного покрытия рассматривали как эквивалент его прочности и измеряли на специально приготовленных микрошлифах образцов с косым срезом. Измерение производили с помощью прибора ПМТ-3, нагрузка на индентор составляла 50 г. При увеличении × 200 измеряли длины диагоналей полученных отпечатков. Характеристикой микротвердости — число H_{KB} , равное частному от деления нагрузки P (Н) на квадрат среднего арифметического значения длин обеих диагоналей d (м). Микротвердость измеряли на трех участках образца каждого типа, на каждом участке наносили по три отпечатка как на титановую основу, так и на оксидное покрытие: вблизи границы с основой, в середине среза и на поверхности. После получения результатов всех измерений определяли среднее значение микротвердости на каждом участке образца и толщины покрытия.

Шероховатость оксидных покрытий получаемых образцов исследовали профилометрическим методом измерения параметров микронеровностей $R_a, R_z, R_{max}, R_p, S_m$ по шестидесяти базовым линиям с последующей математической обработкой результатов измерений. Оборудованием для исследования шероховатости служил микропроцессорный профилограф-профилометр “Калибр-171011”.

Морфологические характеристики титанооксидных покрытий устанавливали методом бесконтактного определения размерных параметров выступающих частиц и имеющих углублений, включая поры. Для этих измерений и обработки результатов использовали анализатор изображений микроструктур АГПМ-6М с микроскопом “Биолам” и специальную компьютерную программу PlotCalc. По результатам измерений автоматически строили график распределения размеров частиц и пор, график изменения частоты размеров, вычисляли статистические характеристики распределения элементов профиля.

Фазовый состав покрытия определяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-4, снабженного рентгеновской трубкой с медным анодом, в Cu K_α-излучении при сканировании брэгговского угла со скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз на полученных дифрактограммах проводили по картотеке JCPDS (1985 г.).

Коррозионное поведение оксидных покрытий оценивали по величине их электродных потенциалов E_c , оказывающих основное влияние на термодинамическую устойчивость покрытий в условиях электрохимической коррозии. Поэтому величину E_c рассматривали как коррозионный потенциал покрытия и измеряли при моделировании процесса

взаимодействия титанооксидного покрытия с жидкими компонентами биосреды на лабораторной установке. Образец размещался в электрохимической термостатированной двухэлектродной ячейке с электролитом, моделирующим состав плазмы крови и тканевой жидкости. Он представлял изотонический раствор 0,9% NaCl в дистиллированной воде с величиной pH = 7,4, его температура изменялась и составляла значения 25, 30, 35, 40, 45°C, что моделировало область нормальной температуры организма с выходом за ее пределы для возможности установления температурной зависимости потенциала. Постоянство заданной температуры поддерживали термостатом типа MLW с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$, температурная однородность электролита обеспечивалась при помощи магнитной мешалки.

Измерение установившегося коррозионного потенциала образца после его выдержки в электролите в течение 10 с производилось относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Результаты исследования и их анализ

Толщина

Важной характеристикой биопокровов костных имплантатов является толщина, определяющая, при необходимой открытой пористости 30–60%, глубину прорастания клеток биотканей в поры поверхности, чем достигается физико-механическое взаимодействие имплантата и костных структур с формированием прочной системы “покрытие – кость”. Как правило, на имплантационных металлах создают покрытия толщиной до 150 мкм, обеспечивающие надежную биоинтеграцию имплантата и обладающие высокими прочностными характеристиками. Повышенные значения толщины обуславливают возникновение в покрытии значительных внутренних напряжений, приводящих к существенному снижению его механической прочности и адгезионных свойств.

Покрытия, полученные сернокислотным анодированием пескоструйно обработанных титановых образцов, имеют различную толщину в зависимости от состава электролита, а также величины анодной плотности тока, влияющие на скорость формирования оксидов. Так, анодная обработка титана в электролите №1 — 200 г/л H_2SO_4 при температуре 25°C и сравнительно небольшой плотности тока 5 мА/см² привела к образованию покрытия приемлемой толщины $h = 10$ мкм за время порядка 6 ч, а в электролите №2 — 200 г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50$ г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ при том же режиме — за 4 ч. Это связано с konkurрированием реакций анодного растворения и оксиди-

рования титана при малой величине анодной плотности тока, за счет чего реакция растворения потребляет почти половину электричества, пропускаемого через анод при значении выхода по току $\eta = 0,47$. Данные условия приводят к существенному увеличению времени окончания анодирования до указанных величин. Уменьшение продолжительности электролиза до 4 ч при оксидировании в электролите №2 обусловлено активирующим действием катионов Cu^{2+} на титановый анод, что повышает скорость роста толщины покрытия j и сокращает время обработки на 2 ч.

При увеличении анодной плотности тока до 15 мА/см² и температуры до 35°C формировались покрытия толщиной 10 мкм в электролите №1 и толщиной 20 мкм в электролите №2 за время $\tau = 2$ ч.

При плотности тока 50 мА/см² и температуре 55°C получались покрытия повышенной толщины: 20 мкм при анодировании в электролите №1 и 50 мкм в электролите №2, причем продолжительность обработки существенно снижалась до технологически эффективных величин 0,9 – 0,3 ч, соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Влияние режимов и условий сернокислотного анодирования титана на изменение толщины оксидных покрытий

Электролит №1			Электролит №2		
Температура, °C					
25	35	55	25	35	55
Анодная плотность тока, мА/см ²					
5	15	50	5	15	50
Толщина покрытия, мкм					
10	10	20	10	20	50
Продолжительность анодирования, ч					
6	2	0,9	4	2	0,3

Из приведенных данных следует, что основное влияние на процесс роста толщины титанооксидных покрытий оказывает анодная плотность тока при небольшом влиянии температуры электролита. Кроме того, присутствие в сернокислом электролите добавки CuSO_4 способствует ускоренному росту толщины покрытия до приемлемых для эффективной биоинтеграции значений при невысокой продолжительности обработки.

Микротвердость

Костные титановые имплантаты испытывают не только биологическое, но и механическое воздействие

окружающих биоструктур в течение продолжительного времени. Поэтому для образования прочной функциональной биотехнической системы “имплантат – кость” покрытию придают необходимое сочетание адгезии, когезии, пористости, морфологической гетерогенности поверхностного строения. Определение данных параметров требует применения специальных сложных методов исследования, и в то же время их значения находятся во взаимосвязи с микротвердостью покрытия. Вследствие этого можно проводить контроль качества получаемого комплекса основных параметров биоактивности покрытия путем использования относительно простого метода определения микротвердости.

Исследование микротвердости титанооксидных покрытий опытных образцов, анодированных в электролитах №1, №2 при плотности тока 10 мА/см^2 , температуре 25°C и продолжительности обработки 25 мин, показало, что число микротвердости $H_{\text{кв}}$ составляет в среднем 9 ГПа и существенно зависит от начального процесса анодирования со стабилизацией значений при повышении продолжительности электролиза. Анализ влияния продолжительности обработки на изменение микротвердости показывает, что покрытия, полученные в двух сернокислых электролитах при одинаковых режимах, имеют очень близкие значения рассматриваемого параметра. Это говорит о незначительном влиянии добавки CuSO_4 в электролит №2 на изменение микротвердости оксидных покрытий.

Повышение анодной плотности тока до 50 мА/см^2 приводит к уменьшению числа микротвердости покрытий за счет образования толстого оксидного слоя с высокой пористостью и пониженной механической прочностью. Так, возрастание плотности тока от 5 до 50 мА/см^2 создает уменьшение микротвердости с 9 ГПа до 5 ГПа при близких ее значениях для покрытий, полученных в обоих электролитах. Такое снижение числа микротвердости обусловлено тем, что с ростом толщины покрытий происходит увеличение их пористости и образование структурных микронесплошностей, которые распределены по толщине оксидного слоя неравномерно.

По данным оптической микроскопии и результатам анализа микрошлифов анодированного при $i = 50 \text{ мА/см}^2$, $t = 25^\circ\text{C}$ и $\tau = 25$ мин титана самый нижний слой покрытия имеет относительно постоянную пористость, повышающуюся по мере продвижения к внешней границе оксида. Из-за этого происходит немонотонное изменение микротвердости по толщине покрытия, характеризуемое значениями: $H_{\text{кв}} = 6 \text{ ГПа}$ — для слоя, граничащего с металлом,

$H_{\text{кв}} = 4 \text{ ГПа}$ — для внешнего слоя, и максимальное значение $H_{\text{кв}} = 10 \text{ ГПа}$ — для середины оксидного покрытия с повышенной структурной плотностью.

На основании проведенных исследований можно заключить, что микротвердость титанооксидных покрытий имеет довольно большие значения, характеризующие высокий уровень их механической прочности, необходимой для эффективного функционирования анодированных имплантатов в костных структурах.

Шероховатость

Неровности рельефа поверхности костных имплантатов определяют характер их физико-механического взаимодействия с окружающей биотканью и создают необходимые условия для прорастания клеток биоструктур в микровпадины различной формы и глубины с образованием прочной взаимосвязи имплантата с тканью. Поэтому формированию высокой степени шероховатости поверхности имплантатов уделяется большое внимание. Кроме того, исходная шероховатость имплантатов значительно повышает адгезию и поверхностную пористость наносимого биопокрытия из-за прочного механического сцепления его частиц с основной и относительного повторения микро-рельефа металла слоями покрытия.

Профилометрическое измерение параметров микронеровностей оксидных покрытий, полученных анодированием пескоструйно обработанного титана в используемых сернокислых электролитах, показало, что оксидированная поверхность имеет высокую степень шероховатости, зависящую от толщины слоя металла оксида. Так, анодирование титана в электролите №1 при наибольшей анодной плотности тока 50 мА/см^2 , температуре 55°C и продолжительности 0,9 ч, создавалось покрытие толщиной 20 мкм, имеющее значения неровностей $R_a = 1,10 \text{ мкм}$, $R_z = 2,50 \text{ мкм}$, $R_{\text{max}} = 5,50 \text{ мкм}$, $S_m = 14 \text{ мкм}$, близкие к параметрам рельефа поверхности после пескоструйной обработки. Это характеризует незначительное влияние указанной толщины покрытия на изменение исходной шероховатости пескоструйно обработанной титановой основы при сохранении благоприятного для биоинтеграции рельефа поверхности покрытия. При анодировании титана в электролите №2, в аналогичном режиме, получали покрытие толщиной 50 мкм с параметрами $R_a = 1,35 \text{ мкм}$, $R_z = 2,80 \text{ мкм}$, $R_{\text{max}} = 6,20 \text{ мкм}$, $S_m = 10,20 \text{ мкм}$, обуславливающими повышение значений высоты неровностей и уменьшение шага выступов. Это, в первую очередь, связано со значительной толщиной по-

Изменение шероховатости поверхности анодно-оксидных покрытий титановых имплантатов, обработанных в серноокислых электролитах при $t = 55^\circ\text{C}$, $\tau = 0,9$ ч и различной плотности тока i

Анодная плотность тока i , mA/cm^2	Толщина покрытия h , μm	Параметры шероховатости, μm				Относительная шероховатость θ
		R_a	R_z	R_{max}	S_m	
Электролит №1	5	0,84	1,70	3,70	7,60	0,23
	50	1,10	2,50	5,50	14,00	0,36
Электролит №2	5	0,75	1,94	3,90	8,10	0,21
	50	1,35	2,80	6,20	10,20	0,45

крытия, которая, во-первых, приводит к некоторому сглаживанию рельефа и соответственному снижению шага неровностей S_m , во-вторых, способствует фрагментации покрытия на микровыступах за счет его растрескивания, и характерному увеличению параметров высоты R_a , R_z , R_{max} . Данные особенности создают повышенную структурную гетерогенность поверхности толстых оксидных слоев, получаемых при больших значениях анодной плотности тока. Малые значения тока не обеспечивают формирование покрытий большой толщины из-за того, что реакция анодного растворения в таких условиях потребляет почти половину электричества, пропускаемого через анод при оксидировании, а также приводит к сглаживанию рельефа поверхности и снижению величины относительной шероховатости θ (табл. 2).

На данном основании можно считать, что для получения шероховатых оксидных покрытий имплантатов приемлемой для биоинтеграции толщины необходимо осуществлять электролиз при повышенных значениях тока анодирования.

Из анализа профилометрических результатов следует, что толщина оксидных покрытий является определяющей характеристикой, влияющей на изменение степени шероховатости поверхности анодированных титановых имплантатов, наибольшие значения которой присущи более толстым покрытиям, созданным в электролите №2.

Морфология

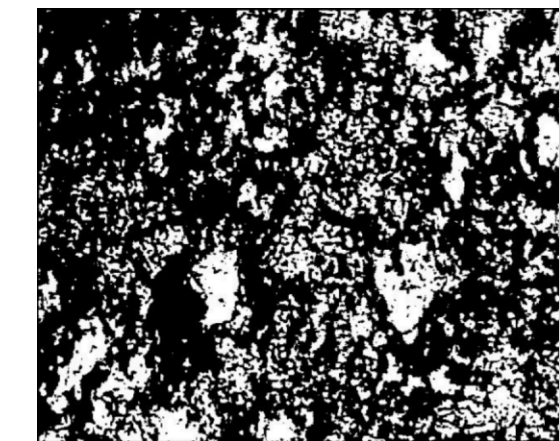
Между покрытием имплантата и биосредой происходит биоэлектрохимическое взаимодействие с образованием и адгезией на поверхности белковых структур, их разрастанием и проникновением в углубления, а также поры рельефа поверхности в условиях определенной деструкции ее материала. В результате такого взаимодействия костного имплантата создается прочная биотехническая система "имплантат – окружающая ткань" с высокой эффективностью функционирования. При этом на формирование качеств биоактивности большое влияние

оказывает морфологическая гетерогенность поверхности имплантата, определяемая комплексом показателей ее шероховатости, а также параметров выступов и углублений, включая поры. Поэтому исследование микрогеометрии поверхности оксидных биопокрытий — важнейший этап в разработке и создании анодированных костных имплантатов с высоким уровнем биосовместимости.

Исследование морфологии покрытий осуществляли с помощью оптико-компьютерного комплекса, оснащенного специальной программой, на котором вид структурных морфологических элементов поверхности покрытия преобразовывался в монохроматическое микроизображение, где черные поля соответствовали различным углублениям и порам, белые поля — выступам и отдельным частицам. Программную обработку микроизображений титанооксидных покрытий проводили для образцов, анодированных в электролитах №1, №2 при наибольших значениях параметров режима электролиза — $i = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $t = 55^\circ\text{C}$, $\tau = 0,9$ ч, так как именно такой режим обеспечивал получение слоя металлооксида повышенной толщины с развитым рельефом поверхности.

С целью получения статистически наиболее достоверной информации о структуре покрытия проводили исследование морфологии трех участков поверхности каждого образца. Программная обработка монохроматических изображений рельефа сформировала графические характеристики элементов морфологии анодно-оксидного покрытия, полученного в различных серноокислых электролитах (рис. 1, 2, табл. 3, 4).

Анализ результатов исследования показывает, что морфология поверхности оксидных покрытий носит гетерогенный характер, являющийся следствием формирования оксидного слоя на пескоструйно обработанной поверхности титана, имеющей исходный выраженный микрорельеф. В таких условиях образование покрытия происходит по поверхности неровностей, повторяя начальный рельеф профиля и воспроизводя микрогеометрию сложноориентированных микровыступов и углублений. Благодаря



а

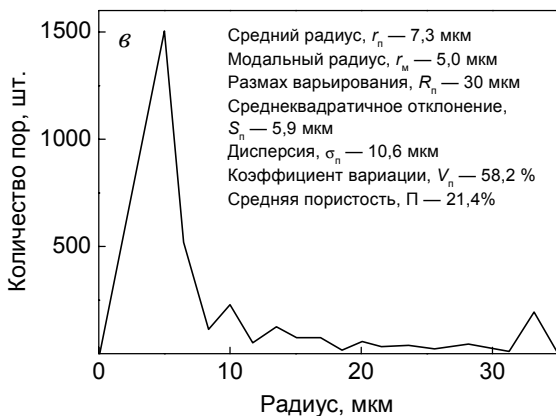
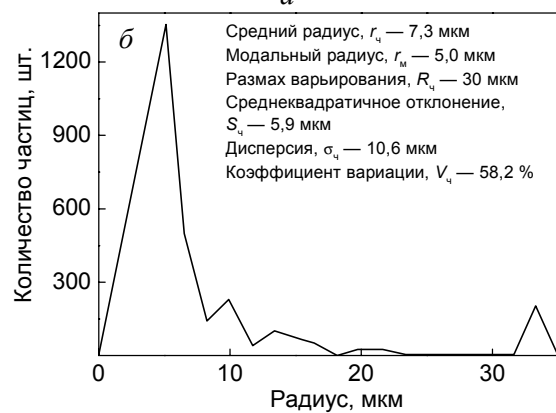
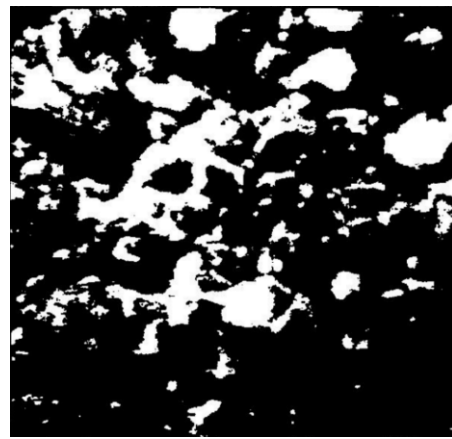


Рис. 1. Программная обработка поверхности покрытия, полученного анодированием пескоструйно обработанного титана в электролите №1 при $i=50$ мА/см², $t=55^{\circ}\text{C}$, $\tau=0,9$ ч. а — монохромное изображение поверхности покрытия, $\times 300$, б — распределение частиц, в — распределение пор.



а

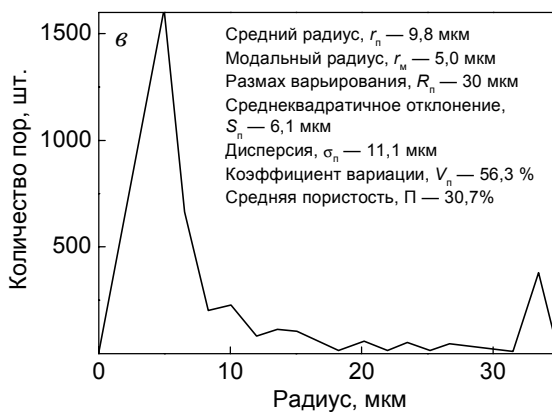
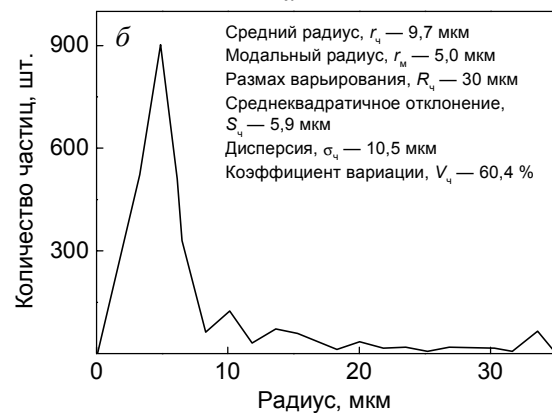


Рис. 2. Программная обработка поверхности покрытия, полученного анодированием пескоструйно обработанного титана в электролите №2 при $i=50$ мА/см², $t=55^{\circ}\text{C}$, $\tau=0,9$ ч. а — монохромное изображение поверхности покрытия, $\times 300$, б — распределение частиц, в — распределение пор.

этому создается покрытие с развитой поверхностной структурой, схожей с получаемой с помощью пескоструйной обработки.

Анодно-оксидные покрытия, полученные в электролите №1, имели заметно меньшие значения параметров морфологии в сравнении с параметрами

покрытий, созданных в электролите №2. Так при анодировании титана в электролите №2 радиусы частиц $r_{\text{ч}}$ и пор $r_{\text{п}}$ покрытий существенно увеличивались при практически двукратном возрастании величины открытой пористости Π , что обусловлено повышенной толщиной оксидного слоя (табл. 3, 4).

Таблица 3

Среднестатистические результаты программной обработки параметров морфологии оксидного покрытия, полученного анодированием титана в электролите №1 при $i = 50 \text{ мА/см}^2$, $t = 55^\circ\text{C}$, $\tau = 0,9 \text{ ч}$

№участка покрытия	Характеристики частиц						Характеристики пор							
	$r_{\text{ч}}$, мкм	$r_{\text{м}}$, мкм	$R_{\text{ч}}$, мкм	$S_{\text{ч}}$, мкм	$\sigma_{\text{ч}}$, мкм	$V_{\text{ч}}$, %	$r_{\text{п}}$, мкм	$r_{\text{м}}$, мкм	$R_{\text{п}}$, мкм	$S_{\text{п}}$, мкм	$\sigma_{\text{п}}$, мкм	$V_{\text{п}}$, %	P , %	
1	7,3	5,8	30,0	5,9	10,7	58,0	7,1	5,0	30,0	5,0	11,3	60,2	21,4	
2	8,9	5,0	30,0	5,2	8,8	54,8	7,3	5,8	30,0	6,2	11,5	61,6	16,8	
3	7,9	5,0	30,0	5,3	9,4	52,8	7,4	5,8	30,0	5,6	10,3	62,0	15,7	
Среднее значение	8,0	5,26	30,0	5,46	9,63	55,2	7,26	5,53	30,0	5,6	11,0	61,3	18,0	

Таблица 4

Среднестатистические результаты программной обработки параметров морфологии оксидного покрытия, полученного анодированием титана в электролите №2 при $i = 50 \text{ мА/см}^2$, $t = 5^\circ\text{C}$, $\tau = 0,9 \text{ ч}$

№ участка покрытия	Характеристики частиц						Характеристики пор							
	$r_{\text{ч}}$, мкм	$r_{\text{м}}$, мкм	$R_{\text{ч}}$, мкм	$S_{\text{ч}}$, мкм	$\sigma_{\text{ч}}$, мкм	$V_{\text{ч}}$, %	$r_{\text{п}}$, мкм	$r_{\text{м}}$, мкм	$R_{\text{п}}$, мкм	$S_{\text{п}}$, мкм	$\sigma_{\text{п}}$, мкм	$V_{\text{п}}$, %	P , %	
1	9,7	5,0	30	5,9	10,5	60,4	9,8	5,0	30	6,1	11,1	56,3	30,7	
2	9,9	5,7	30	5,7	10,0	60,8	9,6	5,0	30	6,3	11,0	56,6	30,8	
3	8,3	6,4	30	5,9	9,8	58,8	8,4	4,6	30	5,7	10,5	52,0	30,7	
Среднее значение	9,3	5,7	30,0	5,8	10,1	60,0	9,26	4,86	30,0	6,0	10,8	55,0	30,7	

Другие параметры морфологии также изменялись в зависимости от состава электролита и, в основном, увеличивались у покрытий, сформированных в электролите №2. Это дает основание считать покрытия, полученные в электролите с добавкой сульфата меди, более приемлемыми для протекания нормальных процессов биоинтеграции оксидированного имплантата и его прочного закрепления в биоструктурах.

Сравнительный оптический анализ поверхности покрытий также показал, что анодирование пескоструйно обработанного титана в электролите №2 приводит к существенному изменению поверхностной структуры оксидного слоя с наличием явно выраженных морфологических признаков и повышенной гетерогенности. Кроме того, покрытие, созданное в электролите №2, обладает более высокой степенью открытой пористости и равномерностью распределения пор по поверхности, чем обеспечиваются благоприятные условия протекания остеointеграционных процессов. Данные характеристики пористой структуры покрытия обуславливаются повышенными значениями ее удельной поверхности, находящимися в пределах $20 - 30 \text{ м}^2/\text{г}$, и приводящими к уменьшению нагрузки на единицу площади кости в контактной с покрытием зоне. Это способствует наиболее равномерному распределению механических усилий по поверхности покрытия, а также высокой надежности функционирования имплантата в костных структурах.

Таким образом, можно заключить, что серноокислотное анодирование пескоструйно обработанных

титановых имплантатов создает покрытие с необходимыми параметрами морфологии поверхности, обеспечивающими прорастание костных клеток в структурные микронесплошности оксидного слоя и его интеграцию с окружающей тканью. Данное условие позволяет считать анодно-оксидное покрытие имплантатов биоинтеграционным, обладающим высокими качествами биосовместимости.

Фазовый состав

Фазовое состояние биопокрытий костных имплантатов обуславливает характер их физико-химических и механических свойств. Гомофазный состав обеспечивает однородность структуры и свойств покрытия во всем его объеме, гетерофазный — создает неоднородность структурных составляющих покрытия, а также неодинаковость свойств его материала, проявляющуюся в различных значениях тех или иных параметров отдельных фаз, входящих в состав покрытия.

При анодировании титановых имплантатов в серноокислом электролите №1 формируется покрытие из смешанных оксидов титана с общим составом TiO_2 и примесями TiO , Ti_2O_3 (табл. 5). При этом такой состав оксидных фаз характерен для покрытий, полученных при всех задаваемых в эксперименте значениях режима электролиза.

Из данных рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что основную массу покрытия

Результаты рентгенофазового анализа оксидного покрытия, полученного анодированием пескоструйно обработанного титана в электролите 200 г/л H₂SO₄

Ti		TiO		Ti ₂ O ₃		TiO ₂ (рутил)		TiO ₂ (анатаз)		TiO ₂ (брукит)	
<i>d</i> , Å	<i>J</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>J</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>J</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>J</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>J</i> , отн. ед.	<i>d</i> , Å	<i>J</i> , отн. ед.
1,33	25	1,48	16	1,38	2	3,32	4,7	1,58	4,7	1,40	2,7
1,48	16	2,08	5,3	1,43	2	—	—	1,72	40	1,67	4
1,72	22	2,40	2	1,54	2	—	—	1,99	6,7	2,41	3
2,24	80	—	—	2,70	1,3	—	—	2,07	5,3	2,86	2,3
2,33	31	—	—	3,47	0,6	—	—	—	—	3,55	3,3
2,55	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

составляет преимущественно фаза диоксида титана TiO₂, состоящего из трех разновидностей — рутил, анатаз, брукит с небольшим количеством других оксидных фаз — TiO, Ti₂O₃. Об этом свидетельствует относительная интенсивность дифракционных линий *J*, наибольшие значения которой характерны для фазы TiO₂.

Анодирование титана в электролите с добавкой CuSO₄ создавало покрытие, состоящее также в основном из оксидных фаз титана нестехиометрического состава TiO_{2-x} при $x \ll 1$ с небольшим содержанием TiO, Ti₂O₃ и CuO. Последняя фаза является следствием присутствия в сернокислом электролите катионов Cu²⁺, в результате чего при электролизе происходит образование примесного оксида CuO и включение его частиц в состав титанооксидного покрытия. Относительная интенсивность дифракционных линий *J* фазы CuO имеет сравнительно небольшие значения, находящиеся в пределах 1,30 – 2,80 отн. ед., что говорит о незначительном содержании оксида меди в покрытии и его слабом влиянии на свойства титанооксидного слоя.

Таким образом, сернокислотное анодирование титана позволяет получить биопокрывание с высокой однородностью фазового состава, физико-химических и механических свойств, создать необходимый уровень биологической и механической совместности оксидированных имплантатов с костной тканью, а также сформировать благоприятные условия для их биоинтеграции и эффективного функционирования.

Коррозионное поведение

Наилучшее функционирование титановых имплантатов обеспечивается в условиях их интеграции с биосредой за счет биоэлектрохимического взаимодействия, когда при наличии микронесплошностей поверхности материала в них прорастают клетки биоструктур. Данные процессы характе-

ризуют биоактивность, проявляемую биокерамическими материалами, к числу которых относятся оксиды титана.

Технология анодирования позволяет сформировать оксидное покрытие на титановых имплантатах с необходимым комплексом структурных качеств биоактивности и требуемыми биотехническими параметрами. При этом функционирование титановых оксидированных имплантатов протекает в условиях действия на их поверхность тканевой жидкости, крови, лимфы и других жидких компонентов, присутствующих в структурах организма. Данные жидкости имеют водную основу и обладают свойствами электролитов, оказывая на титанооксидное покрытие имплантатов коррозионное воздействие. Анодные процессы при этом характеризуются ионизацией атомов титана и металлических примесей, диффузией ионов в окружающую биосреду с образованием ее металлоза. Из-за этого меняются состав и свойства поверхности имплантата, а также происходит нарушение нормальных клеточных процессов в биоструктурах, возникает опасность воспалительных явлений и отторжения имплантата, что в значительной степени связано с фазово-структурным состоянием и коррозионным поведением титанооксидного покрытия. Поэтому при разработке металлических имплантационных систем исследованию коррозионных свойств биопокрований уделяется большое внимание.

Анализ экспериментальных двумерных графических поверхностей, отображающих зависимости сдвига потенциала от анодной плотности тока, температуры электролита и корня квадратного из продолжительности анодирования $\Delta E_c = f(i, \sqrt{\tau})$ и $\Delta E_c = f(t, \sqrt{\tau})$ для покрытий, полученных в различных электролитах, показывает, что средняя величина потенциала поверхности равна 0,17 и 0,15 В, соответственно обработке в электролитах №1 и №2 (рис. 3 – 6).

Представленные результаты позволяют считать, что добавление CuSO₄ в сернокислый электролит

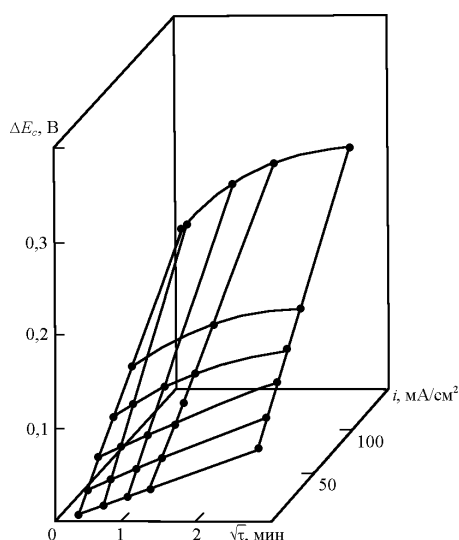


Рис. 3. Зависимость сдвига коррозионного потенциала титана в физиологическом растворе от анодной плотности тока и корня квадратного из продолжительности обработки образцов в электролите 200 г/л H_2SO_4 при $t = 45^\circ C$.

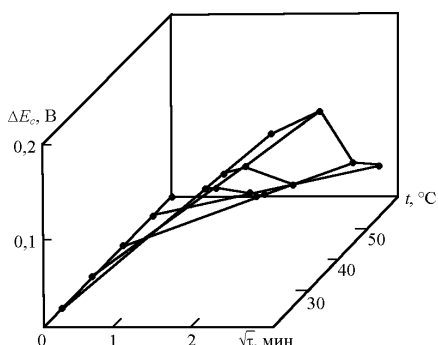


Рис. 4. Зависимость сдвига коррозионного потенциала титана в физиологическом растворе от температуры и корня квадратного из продолжительности анодирования образцов в электролите 200 г/л H_2SO_4 при $i = 5 \text{ mA/cm}^2$.

незначительно влияет на коррозионно-электрохимические свойства анодно-оксидного покрытия титана, уменьшая величину его коррозионного потенциала всего на 20 мВ.

Таким образом, проведенные исследования указывают на достаточно высокую коррозионную стойкость анодированных костных имплантатов в биосредах.

Исследование биосовместимости анодно-оксидных покрытий титановых имплантатов

Экспериментальное исследование качеств биосовместимости анодированных имплантатов проводили на лабораторных животных (кролики

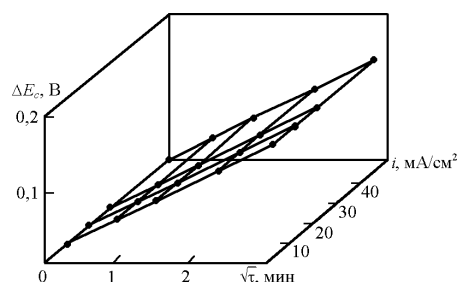


Рис. 5. Зависимость сдвига коррозионного потенциала титана в физиологическом растворе от анодной плотности тока и корня квадратного из продолжительности обработки образцов в электролите 200 г/л $H_2SO_4 + 50 \text{ г/л } CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при $t = 45^\circ C$.

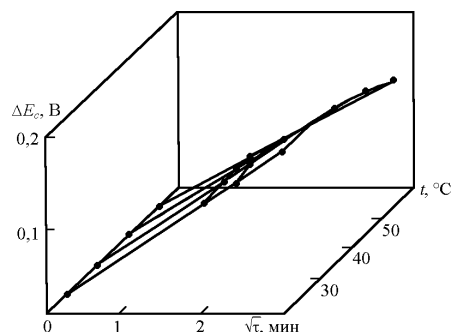


Рис. 6. Зависимость сдвига коррозионного потенциала титана в физиологическом растворе от температуры и корня квадратного из продолжительности анодирования образцов в электролите 200 г/л $H_2SO_4 + 50 \text{ г/л } CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при $i = 5 \text{ mA/cm}^2$.

породы “черный великан”) в стационаре ветеринарной клиники “Ингус” г. Энгельс под руководством д.в.н. В.В. Анникова. Результаты исследования показали, что характеристики полученных оксидных покрытий благоприятно влияют на процесс приживления имплантатов в костных структурах и обеспечивают интеграцию оксидированной поверхности с окружающей тканью [10].

Отсутствие существенных воспалительных осложнений у всех животных в ранний послеоперационный период (7 суток), отсутствие микроподвижности имплантатов в отдаленный период (45 суток), необходимость применения ключа для вывертывания имплантатов из кости по окончании эксперимента могут служить клиническим свидетельством наличия качеств высокой биосовместимости у оксидных покрытий, полученных сернокислотным анодированием титана.

Проведенная оценка влияния функциональных свойств анодно-оксидных покрытий на характер их

взаимодействия с костными структурами, прочность закрепления и уровень приживления имплантатов в организме, указывает на высокую способность разработанных покрытий адаптироваться к окружающим костным и мягким тканям, а также жидким биосредам в различных имплантационных условиях.

Выводы

1. На основе проведенных экспериментальных исследований по анодному формированию оксидных биопокрытий костных титановых имплантатов в двух серноокислых электролитах выяснено, что присутствие в электролите добавки сульфата меди CuSO_4 активирует процессы окисления на аноде за счет внедрения образующегося оксида CuO в состав титанооксидного покрытия. Это способствует ускоренному росту толщины покрытия и созданию необходимого комплекса биоинтеграционных свойств, благоприятных для приживления анодированных имплантатов в организме и их эффективного функционирования в костных структурах.

2. Определено влияние условий и режима серноокислотной анодной обработки имплантатов на изменение физико-химических и механических показателей покрытий и установлено, что их наибольшие значения создаются при увеличенной гальваностатической плотности тока, составляющей не менее 50 mA/cm^2 , температуре электролита, равной 55°C , и продолжительности электролиза $0,9 \text{ ч}$.

3. Рассмотренные особенности анодирования титановых имплантатов позволяют считать данный электрохимический способ получения биосовместимого покрытия перспективным для обработки металлоизделий имплантационного назначения.

Литература

1. Вильямс Д.Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии. Пер. с англ. М.: Медицина, 1978, 552 с.
2. Протасова Н.В., Лясникова А.В. Внутрикостные стоматологические имплантаты. 3-е изд. перераб. Саратов: Изд-во Саратов. техн. ун-та, 2001, 115 с.
3. Параскевич В.Л. Дентальная имплантология. Основы теории и практики. Минск: Юнипресс, 2002, 368 с.
4. Linkow L.I. Implants as I See Them Today. Journal of Implant Dentistry. 1976, no. 3, p. 18 – 23.
5. Бутовский К.Г., Протасова Н.В. Материалы, используемые в производстве дентальных имплантатов. Современные проблемы имплантологии: Сборник научных статей по материалам 6-й Международной конференции. Саратов, 2002, с. 21 – 29.
6. Rodionov I.V., Butovsky K.G. Biological and mechanical compatibility materials bone implants. Материалы за III-а Международна научна практична конференция “Умение и нововведения”. София, България: Изд-во Бял ГРАД-БГ, 2007, т. 13, с. 12 – 14.
7. Lyasnikova A.V., Protasova N.V. The application of plasma sprayed coatings in the manufacture of dental implants. 22-nd European Conference on Surface Science “ECOSS 22”, September 7 – 12, 2003.
8. Родионов И.В. Анодно-оксидные биосовместимые покрытия титановых дентальных имплантатов. Технологии живых систем. 2006, т. 3, № 4, с. 28 – 32.
9. Rodionov I.V., Butovsky K.G. Biointegration electrochemical coverings with bactericidal and thromboresistance properties on implants for traumatology and orthopedy. Materiały II Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji “Perspektywiczne opracowania nauki i techniki – 2007”. Przemysł, Polska: Nauka i studia. Tytuł 12, s. 19 – 24.
10. Родионов И.В. Исследование биоинтеграционных и антисептических свойств анодированных титановых имплантатов. Сборник науч. статей Всеросс. конф. “Актуальные проблемы электрохимической технологии”. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2008, с. 196 – 200.

Родионов Игорь Владимирович — Энгельский технологический институт Саратовского государственного технического университета, кандидат технических наук, докторант. Специалист в области биоактивных материалов и разработки высокоэффективных биотехнических систем.