ИФПМ СО РАН, ИХ ДВО РАН, СибГМУ, ГБОУ ДПО НГИУВ Минздрава РФ, ИНХ СО РАН, ОАО «СХК», ТПУ, АлтГТУ, ФГБУ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России, Филиал ТНИИКиФ ФГБУ СибФНКЦ ФМБА России, НОЦ «БМБ» при ТПУ, СибГМУ и ИФПМ СО РАН

# БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНОСТРУКТУРНЫХ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БИОИНЕРТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИХ БИОСОВМЕСТИМОСТЬ И БИОДЕГРАДАЦИЯ

Ответственный редактор Н.З. Ляхов, академик РАН

Томск Издательский Дом Томского государственного университета 2014 Авторы:

Ю.П. Шаркеев, С.Г. Псахье, Е.В. Легостаева, А.Г. Князева, А.Ю. Смолин, А.Ю. Ерошенко, И.С. Коноваленко, Н.Н. Назаренко, О.А. Белявская, К.С. Куляшова, Е.Г. Комарова, Т.В. Толкачева, И.А. Хлусов, К.В. Зайцев, М.Ю. Хлусова, В.К. Поленичкин, В.И. Сергиенко, С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, А.В. Пузь, О.А. Хрисанфова, В.С. Егоркин,
А.Г. Завидная, О.П. Терлеева, И.В. Миронов, А.И. Слонова, Г.В. Лямина, С.В. Фортуна, В.И. Яковлев, А.А. Кулаков, Р.Ш. Гветадзе, Т.К. Хамраев, С.В. Абрамян

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация / отв. ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.

## ISBN 978-5-94621-387-5

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования и разработки биокомпозитов на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных сплавов – технически чистого титана ВТІ-0 и циркония, легированного ниобием. Изучены закономерности формирования кальцийфосфатных покрытий методами микродугового и плазменного электролитического оксидирования и детонационно-газового напыления. Исследованы аспекты электрохимической, трибологической и биологической деградации биокомпозитов.

Для специалистов в области биоинженерии, биоматериалов и биопокрытий, научных работников, аспирантов, магистрантов и студентов, занимающихся вопросами получения, изучения свойств и структуры биопокрытий на металлах и сплавах и их практического применения.

> УДК 538.9 ББК Ж36

#### Рецензенты:

Баринов Сергей Миронович, член-корреспондент РАН, доктор технических наук; ИМЕТ РАН, г. Москва; Зенкова Марина Аркадьевна, доктор биологических наук, профессор; ИХБФМ СО РАН, г. Новосибирск; Пичугин Владимир Федорович, доктор физико-математических наук, профессор; ТПУ, г. Томск

ISBN 978-5-94621-387-5

© Авторы, 2014

ISPMS SB RAS, IC FEB RAS, SSMU, NSI PM, IIC SB RAS, JSC SCC, TPU, AltSTU, CRID and Maxillofacial Surgery, FSBI SibFSCC FMBA of Russia, SEC «BMB» at TPU, SSMU and ISPMS SB RAS

# BIOCOMPOSITES ON BASE OF CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS, NANOSTRUCTURAL AND ULTRA-FINED GRAINED BIOINERT METALS, THEIR BIOCOMPATIBILITY AND BIODEGRADATION

Editor-in-chief Nikolai Lyakhov, Academician of RAS

Tomsk Publishing House of Tomsk State University 2014

#### UDC 538.9 LBC Ж36 B63

Authors:

Sharkeev Yurii, Psakhie Sergey, Legostaeva Elena, Knyazeva Anna, Smolin Aleksey, Eroshenko Anna, Konovalenko Igor, Nazarenko Nelli, Belyavskaya Olga, Kulyashova Kseniya, Komarova Ekaterina, Tolkacheva Tatiana, Khlusov Igor, Zaitsev Konstantin, Khlusova Marina, Polenichkin Vladimir, Sergienko Valentin, Gnedenkov Sergey, Sinebryukhov Sergey, Puz' Artem, Khrisanfova Olga, Egorkin Vladimir, Zavidnaya Alexsandra, Terleeva Olga, Mironov Igor, Slonova Alexsandra, Lyamina Galina, Fortuna Sergey, Yakovlev Vladimir, Kulakov Anatoly, Gvetadze Ramaz, Khamraev Tursunbay, Abramian Suzanna

Biocomposites on base of calcium-phosphate coatings,
 nanostructural and ultra-fined grained bioinert metals,
 their biocompatibility and biodegradation / editor-in-chief academician of RAS Nikolai Lyakhov. – Tomsk : Publishing House of Tomsk State University, 2014. – 596 p.

## ISBN 978-5-94621-387-5

The results of experimental and theoretical research and development of biocomposites based on calcium-phosphate coatings, nanostructured and ultrafine-grained bioinert alloys – commercially pure VT1-0 titanium and niobium alloyed with zirconium, are presented. The regularities of the formation of calcium-phosphate coatings by the methods of micro-arc and plasma electrolytic oxidation, and detonation-gas spraying are studied. Electrochemical, tribological and biological degradation of biocomposites is analyzed.

The monograph is dedicated to experts in bioengineering, biocompatible materials and coatings fields, including scientists, post-graduates, under-graduates and students dealing with the obtaining of biocoatings on bioinert metal and alloy surfaces, analyzing their properties, structure and practical use.

> UDC 538.9 LBC Ж36

#### **Reviewers:**

Barinov Sergey, Corresponding Member of RAS, Doctor of Technical Sciences; IMET RAS, Moscow; Zenkova Marina, Doctor of Biological Sciences, Professor, ICBFM SB RAS; Novosibirsk; Pichugin Vladimir, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor; TPU, Tomsk

ISBN 978-5-94621-387-5

© Authors, 2014

# предисловие

В мире разрабатываются и совершенствуются композиционные материалы на металлической основе с биосовместимым покрытием для использования в травматологии, ортопедии, стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

В монографии рассмотрены принципы и закономерности создания таких биокомпозитов, опирающиеся на результаты исследований учёных различных отечественных школ. Изложены вопросы получения кальцийфосфатных покрытий на биоинертных сплавах, не содержащих вредных легирующих элементов, чистого титана BT1-0 и циркония, легированного ниобием. Проанализированы возможности практического улучшения физико-механических свойств биоинертных сплавов за счет формирования ультрамелкозернистого / наноструктурного состояния методами интенсивной пластической деформации. Приведены результаты многочисленных исследований микроструктуры и механических свойств титана и циркония в наноструктурном и ультрамелкозернистом состояниях, полученных комбинированным методом интенсивной пластической деформации на основе многоэтапного *abc*-прессования и многоходовой прокатки. Предложенный метод позволяет получать прутки титана и циркония с объемной наноструктурой (средний размер элементов структуры менее 100 нм).

Предложены решения проблем формирования кальцийфосфатных покрытий методом микродугового или плазменного электролитического оксидирования на поверхности крупнозернистых и ультрамелкозернистых биоинертных сплавов титана и циркония. Приведены результаты исследований электрохимической, трибологической и биологической деградации рассматриваемых биосовместимых композитов. Убедительно показано, что кальцийфосфатные покрытия, нанесенные на поверхность сплавов титана и циркония в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии, повышают их коррозионную стойкость в физиологических растворах и агрессивной среде, это обусловлено комбинацией высоких значений электрического сопротивления беспористого оксидного подслоя покрытий, энергии активации коррозионного процесса, а также их адгезионной прочности.

На основе экспериментальных результатов, полученных авторами, предложены модели физико-механических процессов, контролирующих рост покрытий и их растворение в биологической жидкости, и механических свойств кальцийфосфатных покрытий. В частности, рассмотрена феноменологическая модель формирования микродуговых кальцийфосфатных покрытий на поверхности сплавов титана и циркония, в которой учтено влияние электрофизических свойств, фазового состава металлических подложек ( $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Nb), а также пассивирующих оксидных пленок на их поверхности (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Для описания деформации и разрушения пористых кальцийфосфатных покрытий предложены многоуровневые модели на основе метода подвижных клеточных автоматов. В этом случае покрытия рассматриваются как иерархически организованные пористые материалы. Показано, что на основе построенных моделей могут быть исследованы эффективные прочностные и упругие свойства покрытий, с учетом распределения элементного состава по глубине покрытия, а также особенности их деформации и разрушения при различных типах механического нагружения.

В монографии представлены результаты сравнительного биомедицинского тестирования различных типов покрытий на металлической подложке *in vitro* и *in vivo*. Показана принципиальная роль шероховатости кальцийфосфатных покрытий, определяющей рост костной ткани. Приведены примеры при-

6

менения биокомпозита на основе наноструктурного и ультрамелкозернистого титана и кальцийфосфатных покрытий в медицинской практике. Описаны результаты медицинских испытаний комплекта дентальных имплантатов из наноструктурного / ультрамелкозернистого титана с микродуговым кальцийфосфатным покрытием.

Коллективная монография несомненно будет интересна специалистам в области биоинженерии, биосовместимых материалов и покрытий, научным работникам, аспирантам, магистрантам и студентам, занимающимся вопросами получения и изучения свойств и структуры биопокрытий на биоинертных металлах и сплавах.

> Ответственный редактор академик РАН Н.З. Ляхов

## PREFACE

Composite materials based on bioinert metals and alloys with biocompatible coatings intended for application in traumatology, orthopedics, dentistry, and maxillofacial surgery are developed and improved all over the world.

The monograph examines principles and approaches to the creation of such biocomposites based on investigations of scientific groups of different Russian scientific schools. Problems of preparing calcium-phosphate coatings based on bioinert alloys – technically pure VT1-0 titanium and zirconium alloyed with niobium – that do not contain harmful alloying elements are outlined. Practical feasibilities for improvement of physical and mechanical properties of bioinert alloys by forming their ultrafine-grained/nanostructured state using methods of severe plastic deformation are analyzed.

Results of numerous studies of the microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained and nanostructured titanium and zirconium states obtained by combined techniques of severe plastic deformation including multi-stage abc-pressing and rolling are presented. The proposed method allows titanium and zirconium rods with bulk nanostructure (average size of structural elements smaller than 100 nm) to be obtained.

Solutions to problems of forming calcium-phosphate coatings on the surface of coarse and ultrafine-grained bioinert titanium and zirconium alloys by micro-arc or plasma electrolytic oxidation method are proposed in the monograph. Results of investigations into electrochemical, tribological, and biological degradations of the examined biocompatible composites are presented. It is well demonstrated that the calcium-phosphate coatings deposited on the surface of titanium and zirconium in coarse and ultrafine-grained states increase their corrosion resistance in saline and corrosive environments due to a combination of high electrical resistance of nonporous oxide subsurface layer of the coatings, their high adhesive strength, and high activation energy of the corrosion process itself. Based on the experimental results obtained by the authors, the monograph proposes models of physical-mechanical processes that control the growth and dissolution of coatings in biological fluids and of mechanical properties of calcium-phosphate coatings. In particular, the monograph examines the phenomenological model of forming microarc calcium-phosphate coatings on the surface of titanium and zirconium alloys, which takes into account effects of electro-physical properties and phase composition ( $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr, and  $\beta$ -Nb) of metal substrates and passivation oxide (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) films on their surfaces.

To describe the deformation and fracture of porous calciumphosphate coatings, multilevel models based on the movable cellular automata method are proposed. In this case, the coatings are considered as hierarchically organized porous materials. It is shown that the effective strength and elastic properties of the coatings can be investigated based on the constructed models with allowance for depth distribution of the elementary composition of coatings and special features of their deformation and fracture under mechanical loading of various types.

The monograph presents the results of comparative *in vitro* and *in vivo* biomedical testing of coatings of different types on bioinert metal substrates. The principal role of roughness of calcium-phosphate coatings determining the growth of the bone tissue is demonstrated. Examples of application in medicine of biocomposites based on nanostructured and ultrafine-grained titanium and calcium-phosphate coatings are given. Results of medical tests of dental implants from nanostructured/ultrafine-grained titanium with microarc calcium phosphate coatings are described.

The collective monograph is of undoubted interest to experts in bioengineering, biocompatible materials, and coatings as well as to researchers, post-graduates, undergraduates, and students dealing with properties and structures of biocoatings on bioinert metals and alloys.

## Editor-in-chief N.Z. Lyakhov, Member of the Russian Academy of Sciences

# введение

Разработка биосовместимых материалов является мультидисциплинарной задачей и требует взаимодействия специалистов из разных научных областей (физика, химия, биология, медицина). Функциональная надежность этих материалов зависит от их биохимической, клеточной, тканевой и биомеханической совместимости. Научное направление, связанное с получением биосовместимых материалов, в последние годы интенсивно развивается, что привело к созданию Технологической платформы Российской Федерации «Медицина будущего». Технологическая платформа ориентирована на развитие критических технологий, в том числе и «Технологии создания биосовместимых материалов». В рамках технологической платформы разрабатываются наукоемкие медицинские технологии, материалы и изделия, в том числе имплантаты, состоящие из металлической основы и биосовместимого покрытия, для замены поврежденных или отсутствующих участков костной ткани.

В настоящее время одним из широко используемых материалов для создания имплантатов является титан, обладающий максимальной для металлов биосовместимостью. Но чистый титан характеризуется невысоким уровнем механических свойств, что является сдерживающим фактором для его применения в дентальной имплантологии, стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии и т.п. Проблема повышения механической прочности титана была успешно решена несколько лет назад за счет его перевода в ультрамелкозернистое и / или наноструктурное состояние методами интенсивной пластической деформации.

Перспективными, с точки зрения замены титана, являются цирконий-ниобиевые сплавы, которые характеризуются

твердорастворным и дисперсным упрочнением и имеют высокие механические характеристики.

В Институте физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН разработана технология получения заготовок сплавов титана и циркония в ультрамелкозернистом (наноструктурном) состоянии. В основе технологии лежит метод всестороннего изотермического *abc*-прессования со ступенчатым понижением температуры в диапазоне (0,45-0,65) от Т<sub>пл</sub>, который в последнее время интенсивно развивается. Данная технология проста, легко воспроизводима и не требует больших затрат, а размеры заготовок могут достигать значительных размеров. В ИФПМ СО РАН метод был модифицирован за счёт многократного одноосного прессования, в том числе в пресс-форме, в сочетании с прокаткой. Эти вопросы подробно изложены в *первой главе*, которая посвящена исследованию микроструктуры и механических свойств титана и циркония в наноструктурном и ультрамелкозернистом состояниях, полученных методом интенсивной пластической деформации. В начале главы представлены краткий обзор и анализ методов получения наноструктурных материалов и структурно-фазовых превращений, происходящих при интенсивной пластической деформации.

Важной и актуальной задачей в настоящее время также является разработка биопокрытий, улучшающих характеристики металлической основы имплантата. Наибольший интерес представляют кальцийфосфатные покрытия, содержащие соединения фосфатов кальция, близкие по составу к костной ткани. Наиболее технологичным и достаточно популярным современным методом модификации поверхности металлов и сплавов является метод микродугового оксидирования (МДО) в водных растворах электролитов, известный также как анодно-искровое осаждение, микроплазменный метод, или метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Метод МДО был разработан и широко используется для нанесения защитных и упрочняющих покрытий на титане, алюминии, цирконии и т.д. В то же время метод МДО является эффективным для формирования биопокрытий и в ряде случаев уже применяется для нанесения кальцийфосфатных покрытий на имплантаты различного назначения.

В ИФПМ СО РАН разработана установка Microarc-3 для нанесения кальцийфосфатных покрытий на поверхность титана в различных электролитах, в том числе на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната кальция. Несмотря на целый спектр положительных характеристик получаемых покрытий, в их составе так и не удалось получить гидроксиапатит, который является основным компонентом костной ткани.

В Алтайском государственном техническом университете совместно с ИФПМ СО РАН был апробирован метод детонационно-газового напыления для получения биопокрытий, содержащих гидроксиапатит. Данный метод перспективен для использования в медицине благодаря идентичности фазового состава напыляемого материала (гидроксиапатита) и получаемого покрытия.

Во *второй главе* приводятся результаты сравнительного исследования микроструктуры, морфологии, фазового и элементного состава, а также физико-механических характеристик кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана и циркония, полученных методом микродугового оксидирования, а также покрытий, полученных методом детонационногазового напыления. Представлены сведения об основных кальцийфосфатных соединениях, методах формирования биопокрытий, механизмах процесса микродугового оксидирования. В Институте неорганической химии СО РАН и Институте химии ДВО РАН совместно с ИФПМ СО РАН проведены исследования по формированию на поверхности титана кальцийфосфатных покрытий, содержащих трикальцийфосфат и / или гидроксиапатит, микроплазменным или плазменно-электролитическим методом. Причем указанные соединения не входят в состав электролитов. Закономерности формирования покрытий на основе β-трикальцийфосфата и / или гидроксиапатита, их свойства и морфологические особенности описаны в *третьей главе*.

Четвертая глава посвящена исследованию электрохимической, трибологической и биологической деградации биокомпозитов на основе ультрамелкозернистых металлов и кальцийфосфатных покрытий. Рассмотрены некоторые аспекты взаимодействия кальцийфосфатов с биосредой. Приведены результаты исследований коррозионного поведения кальцийфосфатных покрытий на поверхности ультрамелкозернистого титана и циркония в различных средах. Рассмотрены биодеградация кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана при растворении в модельной биологической жидкости (*in vitro*), при подкожной имплантации (*in vivo*) и их деградация в условиях трибонагружения с материалами, имитирующими костную ткань (*ex vivo*).

Теоретические исследования с использованием математического моделирования, представленные в *пятой главе*, дают более глубокое понимание физико-химических процессов, происходящих при нанесении кальцийфосфатных покрытий и их деградации. Предложены модели роста покрытий в условиях МДО с учетом перераспределения элементов между покрытием и подложкой и образования новых фаз. Выполнен расчет средних механических напряжений; рассмотрена модель перераспределения ионов в электролите сложного состава, содержащего дисперсные частицы. Представлена модель растворения кальцийфосфатных образцов с учетом разрушения структурных элементов.

Для теоретического описания деформации и разрушения иерархически организованных пористых материалов перспективным является метод подвижных клеточных автоматов (ПКА), активно развиваемый в последние годы. В отличие от других методов, основанных на подходе дискретных элементов, в методе ПКА для вычисления сил межэлементного взаимодействия используются многочастичные функции отклика. Исследования показали, что для иерархически организованных пористых материалов эффективный модуль упругости и прочность зависят не только от общей пористости, но и от структуры пористого пространства. Поэтому для корректного учета пор разного размера на основе метода ПКА разработана методика многоуровневого моделирования механического поведения кальцийфосфатных покрытий. На микроуровне проводятся расчеты с явным заданием микропористости и определяется представительный объем материала. На мезоуровне явно задается структура мезоскопических пор и для матрицы используется найденная по представительным микрообразцам функция отклика. Эти вопросы подробно рассмотрены в шестой главе.

В седьмой главе приводятся результаты исследований биологических свойств кальцийфосфатных покрытий *in vivo* (тест эктопического костеобразования) и дифференцировки стромальных стволовых клеток человека на поверхности покрытий *in vitro*.

Заключительная восьмая глава посвящена практическому использованию разработанных кальцийфосфатных покрытий в качестве биопокрытий на поверхности дентальных имплантатов. Рассмотрены некоторые вопросы развития дентальной

имплантологии, совершенствования конструкций и поверхности имплантатов. Приводятся результаты медицинских испытаний комплекта дентальных имплантатов из наноструктурного / ультрамелкозернистого титана с кальцийфосфатным покрытием.

Исследования, представленные в монографии, выполнены в рамках грантов Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине»: проект № 11.1 «Объемные наноструктурные биокомпозиты на основе титана и кальцийфосфатных покрытий и безникелевые пористые материалы с эффектами памяти формы на основе титана, легированные ниобием и молибденом, для медицины» (2003-2005 гг.); проект № 12.13 «Фундаментальные основы формирования нанокомпозитных биослоев на поверхности наноструктурных сплавов титана и никелида титана для медицины» (2006-2008 гг.); проект № 21.5 «Разработка физико-химических и биологических основ создания имплантатов нового поколения на основе высокопрочных наноструктурных Ti и Zr-Nb сплавов и Са-Р покрытий с программируемыми биомедицинскими свойствами поверхности для коррекции повреждений и заболеваний костной ткани» (2009-2011 гг.); проект № 5.45 «Физико-химические и биологические основы создания медицинских имплантатов на основе высокопрочных наноструктурных титана и циркония, легированного ниобием, и кальцийфосфатных покрытий с добавками магния, кремния и серебра с высокой коррозионной стойкостью, биосовместимостью и остеоинтеграцией» (2013-2015 гг.); Росфундаментальных исследований: сийского фонда № 04-02-81038 Bel2004 а «Структура и свойства биосовместимых композитов на основе наноструктурных / субмикрокристаллических титановых и циркониевых сплавов с кальцийфосфатным покрытием для медицины» (2004–2006 гг.),

«Изучение диффузионно-контролируемых № 05-03-32617 процессов, сопровождающих получение биоактивных имплантатов для травматологии и ортопедии и их взаимодейбиологической жидкостью» молельной (2005 ствие с 2007 гг.); № 05-02-08179 офи а «Разработка и создание биоактивных наноструктурных кальцийфосфатных покрытий для создания медицинских биокомпозитов типа «металл – покрытие» (2005–2006 гг.); № 08-03-00960-а «Экспериментальное и теоретическое исследование микродуговых кальцийфосфатных биоактивных покрытий с оптимальной морфологией и растворимостью для индукции остеогенной дифференцировки стволовых клеток» (2008–2010 гг.); № 08-08-99135-р офи «Физические основы формирования многоуровневых 3D кальцийфосфатных слоев детонационно-газовым методом на объемный наноструктурный титан для дентальной имплантологии и черепно-челюстно-лицевой хирургии» (2008 г.); № 08-08-90027-Бел а «Наноструктурные композиционные материалы на основе титана и циркония с модифицированными поверхностными слоями для медицины и техники» (2008-2009 гг.); 09-04-00287-а «Экспериментальное исследование и решение фундаментального вопроса о существовании ниши для остеогенной дифференцировки стромальных стволовых клеток, ее количественных параметрах и топографии» (2009-2011 гг.); Программы фундаментальных исследований СО РАН: проект 8.2.2 «Исследование роли диффузионноконтролируемых процессов в формировании структуры и упругопластических свойств многоуровневых объемных наноструктурных композитов с металлической матрицей. Разработка на их основе перспективных материалов для медицины и техники» (2004–2006 гг.); проект 5.2.1.19 «Разработка принципов управления структурой материалов функционального назначения на основе ГПУ, ГЦК и ОЦК металлов и сплавов с нанокристаллической составляющей за счет фазовых превращений, легирования и деформирования и исследование их пластичности и прочности» (2007-2009 гг.); проект V.37.3.1 «Научные основы разработки биокомпозитов и систем медицинского назначения на основе ультрадисперсных, и наноструктурных материалов» (2010наноразмерных 2012 гг.); интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН, выполняемых совместно со сторонними научными организациями «Разработка нового композиционного материала на основе ультрамелкозернистых и наноструктурных титановых сплавов и гетерослоев, содержащих гидроксиапатит, для имплантационной хирургии», грант № 126 (2009–2011 гг.); Федеральной целевой программы: субподрядный договор № 85/07 «Разработка опытнопромышленной технологии получения полуфабрикатов и медицинских имплантатов из титана ВТ1-О, сплава ВТ-6 и никелида титана, в том числе с ультрамелкозернистой структурой, кальцийфосфатными биопокрытиями и ионно-модифицированной поверхностью» к Государственному контракту № 02.523.11.3007 от 1508.2007 г. (2007-2009 гг.); субподрядный договор № 019/09 «Работы по проведению проблемноориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела в области живых систем с участием научных организаций Японии» к Государственному контракту № 02.512.11.2285 (головная организация – СибГМУ) (2009– 2010 гг.); № 12-03-00903-а «Влияние природы гидроксиапатита на межфазные границы раздела, структуру и свойства нанокристаллических кальцийфосфатных биопокрытий на медицинских сплавах титана и циркония» (2012-2014 гг.); соглашение № 8036 от 12.07.2012 г. на выполнение научноисследовательских работ «Разработка научно-методических основ создания биокомпозитов "наноструктурный металл -

наноструктурное покрытие" на основе титана, циркония, ниобия и их сплавов, фосфатов кальция или оксинитридов титана для медицинских имплантатов нового поколения в приложении к регенеративной и сердечно-сосудистой хирургии» (2012-2013 гг.) в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. и при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН и Комплексной программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток»: гранты 12-І-П24-13 «Развитие биомиметического подхода при формировании поверхностных биоактивных слоев на сплавах магния для биодеградируемых имплантатов», 12-I-OXHM-01 «Разработка новых научных подходов к формированию композиционных защитных покрытий на магниевых сплавах»; Министерства образования и науки Российской Федерации – договор № 02.G25.31.0035 от 12 февраля 2013 г., реализуемый в рамках Постановления Правительства от 9 апреля 2010 г. № 218, а также при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00009).

Авторы признательны своим коллегам за полезные дискуссии, обсуждение результатов и поддержку при подготовке монографии. Отдельная благодарность нашим коллегам из Германии – профессору М. Эппле и доктору О. Примаку (Университет Дуйсбурга – Эссена), Латвии – профессору Ю. Дехтярю (Рижский технический университет), а также Д. Королевой, П. Трифонову и Л. Шаманаевой за помощь в переводе на английский язык разделов монографии.

# **INTRODUCTION**

The development of biocompatible materials is a multidisciplinary task and it requires the integration of specialists from different fields of science (physics, chemistry, biology, medicine). Functional reliability of these materials depends on the biochemical, cellular, tissue and biomechanical compatibility. Scientific field connected with producing biocompatible materials develops intensively in recent years, it led to the foundation of the "Medicine of the Future" Technology Platform of the Russian Federation. Technology Platform is focused on the development of critical technologies, including "Technologies of producing of biocompatible materials". Technology Platform develops high-tech medical technology, materials and products, including implants consisting of a bioinert metal base and a biocompatible coating to replace damaged or missing parts of bone tissue.

Currently, titanium having a maximum biocompatibility among metals is one of the most widely used materials for producing implants. But pure titanium has low mechanical properties which limit its use in dental implantology, maxillofacial surgery, traumatology, etc. The problem of increasing the mechanical strength of titanium has been successfully solved a few years ago due to its transformation to the ultrafine-grained and / or nanostructured state by severe plastic deformation (SPD). Zirconium-niobium alloys, which are characterized by solid-solution and dispersion strengthening and have high mechanical characteristics, are promising from the standpoint of replacing the titanium.

ISPMS SB RAS has developed a technology for producing the billets of titanium and zirconium alloys in ultrafine-grained and nanostructured state. The technology is based on the method of all-round isothermal abc-pressing with a step decrease in temperature in the range of (0.45–0.65) of melting temperature. This technology is simple, easily reproducible, does not cost much, and the billets can be sizeable. ISPMS SB RAS has modified the SPD method by repeated uniaxial pressing, including in the mold, combined with the rolling. These issues are detailed in the *first chapter*, which is devoted to the study of the microstructure and mechanical properties of titanium and zirconium in an ultrafinegrained and nanostructured states obtained by SPD. The chapter provides an overview and an analysis of methods for obtaining nanostructured materials and structural phase transitions occurring during SPD.

The development of biocoatings improving the quality of the metallic substrate of an implant is an important and urgent task at present. Biocompatible coatings containing calcium-phosphates which are similar in composition to bone are of greatest interest. The method of micro-arc oxidation (MAO) in aqueous electrolyte solutions also known as anodic spark deposition, microplasma method, or a plasma electrolytic oxidation (PEO) is the most technologically advanced and very popular modern method of modifying the surface of metals and alloys. MAO method was developed and is widely used for obtaining of protective and strengthening coatings on titanium, aluminum, zirconium, etc. At the same time, the MAO method is effective for biocoatings formation and in some cases it is already being used for various purposes.

ISPMS SB RAS has designed the Microarc-3 installation for covering titanium surface with calcium-phosphate coatings in various electrolytes, including those based on aqueous solution of phosphoric acid, hydroxyapatite and calcium carbonate. Despite of many advantages of the coatings obtained, formation of hydroxyapatite as the main component of the bone tissue, weren't successful.

AltSTU in cooperation with ISPMS SB RAS has tested the detonation-gas spraying method for formation of biocoatings containing hydroxyapatite. The method is perspective for medical use due to the identity of the phase composition of the deposited material (hydroxyapatite) and the resulting coating.

The *second chapter* presents the results of a comparative investigation of the microstructure, morphology, phase and element composition and physical-mechanical properties of calcium-phosphate coatings on titanium and zirconium surface obtained by the MAO method and coatings obtained by detonation-gas spraying. The chapter provides the information on the main calcium-phosphate compounds, methods of biocoating formation, mechanisms of the MAO process.

NIIC SB RAS and the IC FEB RAS together with ISPMS SB RAS have carried out researches on the formation of calciumphosphate coatings containing three-calcium phosphate and / or hydroxyapatite on the titanium surface with microplasma or plasma electrolytic oxidation (PEO) method. Moreover, electrolyte does not contain these compounds in its composition. Regularities of coating formations based on  $\beta$ -three-calcium phosphate and / or hydroxyapatite, their properties and morphological features are described in the *third chapter*.

The *fourth chapter* is devoted to the study of electrochemical, tribological and biological degradation of biocomposites consisted of the ultrafine-grained bioinert metals and calcium-phosphate coatings. Several aspects of the interaction of calcium phosphate with biological media are presented in this chapter. The research results of corrosion behavior of calcium-phosphate coatings on the surface of ultrafine-grained titanium and zirconium in different media are also provided. The chapter also covers the aspects

of the biodegradation of calcium-phosphate coatings on the titanium surface when dissolving in a simulated biological fluid (in vitro), during subcutaneous implantation (in vivo) and their degradation under triboloading with the materials simulating the bone tissue (ex vivo).

Theoretical studies used mathematical modeling are presented in the *fifth chapter* and give better understanding of the physicalchemical processes occurring during the deposition of calciumphosphate coatings and their degradation. The coating growth models under MAO with the redistribution of elements between the coating and the substrate and the formation of new phases are presented. Average mechanical stress is computed; and the ion redistribution model in the electrolyte of complex composition containing dispersed particles is examined.

In the recent years the movable cellular automata (MCA) method is considered as promising for the theoretical description of deformation and fracture of hierarchically organized porous materials. Unlike the others, based on the discrete element approach, this method uses multi-particle response functions to calculate the interaction forces. Studies have shown that for hierarchically organized porous materials the elasticity modulus and strength value depend not only on the overall porosity, but also on the structure of the porous media. Therefore a multilevel simulation model of calcium-phosphate coatings has been developed on the basis of MCA method for correct calculation of differently size pores. Calculations are carried out with explicitly taking into account of micro-pores and a representative volume of the material is determined at the microlevel. Structure of meso-pores is specified explicitly at the meso-level and the response function found by means of representative samples is used for the matrix. These issues are detailed in the *sixth chapter*.

The *seventh chapter* presents the research results of the biological properties of calcium-phosphate coatings *in vivo* (ectopic osteogenesis test), and the differentiation of human stromal stem cells on the coatings surface *in vitro*.

The final *eighth chapter* is devoted to the practical use of the developed calcium-phosphate coatings on the surface of dental implants. Several problems of dental implantology development, the improvement of the design and the implant surface are examined. The results of medical tests of dental implant set made of nanostructured / ultrafine-grained titanium coated with calcium-phosphate are presented.

The authors are grateful to colleagues for the useful discussions of the results and support during the preparation of this monograph. We express a special gratitude to our colleagues from Germany – Prof. Dr. M. Epple and Dr. O. Prymak (University of Duisburg – Essen), Prof. Dr. Yu. Dehtyar from Latvia (Riga Technical University) and also to D. Koroleva, P. Trifonov and L. Shamanaeva for assistance in English text editing.

# Глава 1. БИОИНЕРТНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

## 1.1. Получение и свойства наноструктурных и ультрамелкозернистых металлов медицинского назначения

В современной медицине широко используются металлические имплантаты различного назначения. До 70–80-х гг. ХХ в. основными материалами для изготовления имплантатов были сталь, алюминий, стальные и алюминиевые сплавы. Механические и физико-химические параметры указанных материалов достаточно высоки, однако уровень их биосовместимости не отвечает современным требованиям [1–4], что обусловливает постоянный поиск, разработку и исследования новых материалов, пригодных для использования в медицине.

Условия функционирования имплантатов характеризуются влиянием сложного комплекса факторов биосреды, включающих физические, химические и механические воздействия. Это предъявляет высокие требования к биологической и механической совместимости имплантационных материалов. В то же время большинство биосовместимых металлических материалов не обладает сочетанием необходимых биологических и механических свойств. Этим объясняется достаточно значительная доля неэффективных результатов имплантации, включающих отторжение имплантатов [5, 6].

Не вызывает сомнения тот факт, что от выбора материала зависит функциональная надежность имплантатов. Материал, предназначенный для имплантатов, должен быть не только прочным и одновременно пластичным, но и безвредным и биосовместимым с живым организмом. Определение термину «биосовместимость» дает European Society for Biomaterials (1986 г.). Это способность имплантата вступать в адекватное множество реакций при специфическом его применении [3].

Согласно существующим представлениям о характере взаимодействия чужеродного материала с биологическими структурами организма человека [4-7] можно сформулировать основные свойства, которыми должны обладать биосовместимые изделия: материал не должен вызывать местные воспалительные реакции, оказывать токсического и аллергического действия на живой организм; не должен обладать канцерогенным действием; должен сохранять функциональные свойства в течение предусмотренного срока эксплуатации. Указанные свойства являются необходимыми, но недостаточными для конкретного изделия. В зависимости от назначения и места имплантации к изделиям предъявляются дополнительные требования. Так, материал, предназначенный для дентальной имплантации, должен обладать значительной механической прочностью и способностью интегрироваться в костную ткань [7]. Ко всему вышесказанному необходимо добавить, что готовые имплантаты после обработки и стерилизации не должны терять или изменять своих свойств [7–9], в том числе и механических.

На сегодняшний день требованиям, которые современная медицина предъявляет к материалам, более всего соответствуют титан и некоторые титановые сплавы [1–19]. Основными достоинствами этих материалов являются их высокая коррозионная стойкость и высокая биосовместимость, слабая токсичность, низкие коэффициенты термического линейного расширения и теплопроводности, немагнитность, небольшой удельный вес [10]. Следует отметить, что ряд исследователей [4, 5, 11] указывают на то, что аналогичными свойствами обладают тантал, цирконий и ниобий. Однако они не выдерживают конкуренции с титаном из-за высокой стоимости.

Технически чистый титан по своим механическим свойствам не всегда отвечает современным требованиям, которые предъявляются к имплантатам. Во всех случаях, когда прочность технического титана недостаточна, применяют титановые сплавы. Однако некоторые исследователи [12, 13–18] высказывают опасения по поводу применения титановых сплавов для изготовления имплантатов вследствие существования вероятности выхода легирующих элементов на поверхность имплантата, что может привести к интоксикации окружающих тканей [19–23].

Так, в состав сплавов ВТ-6 и ВТ-16 входят алюминий, ванадий и молибден, которые сами по себе являются токсичными и при попадании в живые ткани могут привести к нежелательным процессам в организме [22, 23]. Решить данную проблему можно за счет использования вместо титановых сплавов технически чистого титана в наноструктурном или ультрамелкозернистом состояниях, в составе которого отсутствуют токсичные легирующие элементы, а значения механических свойств близки к механическим свойствам титановых сплавов. В настоящее время имеется большое число публикаций, посвященных исследованию микроструктуры и механических свойств титана, в которых показано, что в ультрамелкозернистом состоянии его механические характеристики (предел текучести, предел прочности, предел выносливости при квазистатическом и циклическом изгибе, микротвердость) достигают свойств среднепрочных титановых сплавов [24–54].

Согласно данным, приведенным в [32, 48–54], формирование ультрамелкозернистой (нано- и субмикрокристаллической) структуры в титане ВТ1-0 может позволить в ряде случаев отказаться от использования титановых сплавов, что может снизить риск возникновения токсических явлений и аллергических реакций вследствие присутствия легирующих добавок. В монографии [54] приведены примеры применения пластин для остеосинтеза, конических винтов для фиксации вертебральных дисков из ультрамелкозернистого титана. В настоящее время успешно был применен наноструктурный титан Grade 4 с высокими механическими свойствами в качестве дентальных имплантатов [53].

Современные медицинские имплантаты предъявляют требования не только к биологическим свойствам материала, но и к повышению его механической прочности и сопротивляемости высоким усталостным нагрузкам. Традиционными способами упрочнения металлов являются легирование, термическая обработка и механическая обработка металлов, в том числе давлением [55, 56]. Легирование является эффективным методом упрочнения. Однако, что касается металлических материалов, применяемых в медицине, этот метод неприемлем. Например, введение дополнительных легирующих элементов в титан ограничивает его использование в медицине из-за вредного воздействия некоторых химических элементов на человеческие ткани. Упрочнение методами термической обработки за счет управления морфологией фазовых составляющих (выделения дисперсных вторых фаз) оказывается также неприемлемым из-за наличия тех же легирующих элементов. Во многом возможности этих методов уже исчерпаны [57].

Деформационные методы обработки металлических материалов, такие как прокатка, протяжка, ковка, волочение и др., могут существенно повлиять на их структуру и механические свойства, приводя к повышению прочностных характеристик. Кроме того, они часто не обеспечивают эффективного решения задач структурообразования. Согласно представлениям В.В. Рыбина [58], основным результатом больших пластических деформаций является фрагментация структуры, которая наблюдается при степенях деформации, равной 0,4. Такие степени деформации могут быть получены и вышеперечисленными методами деформирования. Однако полученные структуры обычно являются ячеистыми или имеют дислокационные субграницы с малоугловыми разориентировками и не обеспечивают значительное повышение механических свойств.

Параметры напряженного и деформированного состояний в этих случаях характеризуются значительной неоднородностью их распределения, определяемой геометрическими факторами очага деформации и контактным трением. Из-за неоднородности состояния ресурс пластичности в значительной степени исчерпывается непосредственно в процессе деформации, вследствие чего обработанные материалы обладают низкой пластичностью. Кроме того, холодная деформация высокопрочных материалов с высокой интенсивностью ограничена большими удельными давлениями усилиями обработки и стойкостью инструмента. Однако строго предписанная геометрия очага деформации и условия контактного трения обычно не обеспечивают достижения заданной текстуры и анизотропии свойств [57].

В последние годы наметился новый подход в области повышения прочностных свойств практически для любых типов металлических материалов, получившее название «сверху-вниз» (top-down approach). Данный подход основан на измельчении зерен до наноразмеров по всему объему заготовки [54, 59–65] с использованием интенсивной пластической деформации, т.е. деформирования в условиях высоких приложенных гидростатических давлений и без изменения геометрических размеров и формы [54].

В настоящее время установлено, что к формированию зерен субмикрокристаллического и наноструктурного уровней приводит сочетание двух факторов. Это высокая интенсивность и существенная немонотонность деформации, осуществляемой при температурах не выше температуры протекания процесса возврата. Первый процесс обеспечивает необходимую генерацию дислокаций и эволюцию дислокационной структуры, а второй – активизацию новых систем скольжения решеточных дислокаций и их взаимодействие с образующимися при деформации малоугловыми границами фрагментов, что приводит к их перестройке в высокоугловые границы общего типа. Необходимо также наличие высокого гидростатического давления для предотвращения образования трещин и пор [54, 59, 65].

На примере многих металлов и сплавов убедительно показано, что в результате интенсивной пластической деформации в металлическом материале формируется нано- и субмикроструктура, размеры элементов которой зависят от метода деформации, исходного структурно-фазового состояния и геометрических параметров заготовок [54, 60]. Для интенсивного измельчения зерна в объемных образцах необходимым является использование специальных схем механического деформирования, позволяющих достичь больших пластических деформаций при относительно низких температурах, а также определение оптимальных режимов обработки.

### Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы

В 80-х гг. прошлого века были начаты пионерские работы по получению объемных ультрамелкозернистых материалов посредством интенсивной пластической деформации. В настоящее время разнообразные методы интенсивной пластической деформации нашли успешное развитие: 1) равноканальное угловое прессование и его различные модификации: например, равноканальная угловая экструзия, согласованное равноканальное угловое прессование, когда металл проталкивается по каналу, имеющему форму окружности, комбинация экструзии и равноканального углового прессования, несхожее угловое прессование, равноканальная угловая вытяжка; 2) кручение под высоким давлением; 3) всесторонняя ковка (abc-деформация); 4) различные варианты глубокой деформации методом прокатки; 5) комбинированные методы (кручение плюс прокатка); 6) различные варианты трибологических процессов, например трение с размешиванием и др. Для получения наноструктурного состояния в различных металлах и сплавах применяют методы интенсивной пластической деформации в сочетании с другими технологическим методами, например с прокаткой или с термической обработкой [33, 53, 54, 57, 59, 60, 64].

# 1.2. Микроструктура и механические свойства наноструктурных и ультрамелкозернистых металлов

Многочисленными исследованиями показано, что использование различных методов интенсивной пластической деформации позволяет формировать в материале ультрамелкозернистое и нанострукрурное состояния в чистых металлах, сплавах и сталях. Подробное описание структур и механических свойств ультрамелкозернистых материалов, полученных различными методами интенсивной пластической деформации, достаточно полно представлено в монографиях Р.З. Валиева, Ю.Р. Колобова, О.А. Кайбышева, Н.И. Носковой, В.М. Сегала, Р.А. Андриевского и соавт. [54, 58–65].

Структуру ультрамелкозернистых материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, можно представить как поликристаллический агрегат, состоящий из двух фаз: зеренной и зернограничной (границ зерен), причем последняя включает в себя не только границу, но и некоторую приграничную относительно нее зону [54, 60, 65]. Зеренная фаза включает хаотически разориентированные микрокристаллиты, обладающие формой, близкой к равноосной. Микрокристаллиты имеют малые размеры около 0,02-0,5 мкм, а разделяющие их границы зерен сильно насыщены дислокациями и в структурном отношении являются неравновесными. Размер и форма ультрамелких зерен очень важные, но не единственные характеристики структуры металлов, полученных интенсивной пластической деформацией. Чем больше протяженность границ и более неравновесное их состояние, тем большее влияние границы зерен оказывают на свойства материалов в целом. Большинство границ зерен в наноструктурированных / субмикрокристаллических материалах являются большеугловыми, имеющими ширину около 1-2 межатомных расстояний [54, 60, 66-69].

Существование высоких внутренних напряжений, вызванных высокой плотностью дефектов внутри зерен и на их границах, является также одной из отличительных особенностей ультрамелкозернистых (наноструктурных и субмикрокристаллических) металлов по сравнению с крупнокристаллическими [54, 60, 65, 66]. Неравновесные границы характеризуются высокой плотностью внесенных в них в процессе пластической деформации различных дефектов: ступенек, уступов и фасеток, ограниченных четырьмяпятью атомными слоями и находящихся в неравновесном состоянии, зернограничных дислокаций, избыточной энергией и наличием упругих дальнедействующих полей напряжений. В результате действия этих напряжений вблизи границ зерен возникают значительные статические и динамические искажения кристаллической решетки зерен, уменьшаются ее параметр и объем, изменяются характеристики теплового колебания атомов. О наличии более высокого уровня внутренних напряжений в таких границах и искажений кристаллической решетки вблизи границ можно судить по наличию контуров экстинкции границ зерен [65].

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения образцов титана, полученного интенсивной пластической деформацией кручением [28], показала, что границы зерен искажены и содержат многочисленные дефекты. Более того, существует отклонение в угле разориентировки вдоль одной и той же границы на 5°, что можно рассматривать как результат существования дисклинаций в границе. Все это может иметь большое влияние на процессы, протекающие в границах зерен, такие как проскальзывание, диффузия и взаимодействие с решеточными дислокациями.

Образование неравновесных границ зерен, содержащих многочисленные зернограничные дефекты, является прямым следствием интенсивной деформации, но оно может контролироваться последующими отжигами и / или специальными термомеханическими обработками.

Полученные методом интенсивной пластической деформации микроструктуры металлов, как правило, являются метастабильными вследствие воздействия дальнодействующих полей напряжений, приводящих к значительным атомным смещениям узлов идеальной кристаллической решетки. При определенных условиях в такой структуре могут происходить структурные изменения, связанные с развитием процессов возврата, рекристаллизации и роста зерен. Известно, что рост зерен в наноструктурированных материалах начинается при относительно низких температурах, близких к (0,3-0,4)·Т<sub>пл</sub> (Т<sub>пл</sub> – температура плавления) и даже ниже [35, 54, 59, 60, 65]. Резкое уменьшение температуры начала роста зерен по сравнению с обычными крупнозернистыми материалами многие исследователи связывают с высокой движущей силой, связанной с малым размером зерен и, прежде всего, с повышенной подвижностью границ зерен, обусловленной низкой энергией активации зернограничной диффузии [54, 59, 60].

Наблюдения структуры границ зерен в ультрамелкозернистом титане при отжиге при температурах 250–300°С (до температуры

начала роста зерен) показали перераспределение дислокаций: они перемещаются из объема зерна к области возле границ [28].

В отличие от поведения при рекристаллизации крупнокристаллического материала при нагреве наноструктурированных и / или ультрамелкозернистых материалов не обнаружено стадии образования зародышей, наблюдается лишь рост созданных в процессе интенсивной пластической деформации зерен [35]. Обычно рекристаллизация представляет собой зарождение и рост новых зёрен, сопровождающейся в большей или меньшей степени прохождением возврата. При этом на определённых стадиях её развития удаётся зафиксировать бимодальное распределение зёрен: новых свободных от дислокаций, и старых – несовершенных, причём они могут иметь иную ориентировку по отношению к старым. При нагреве наноструктурированных материалов до определённых температур сначала имеет место возврат в границах, трансформирующих их из неравновесного в равновесное состояние. В результате снимаются поля напряжений и упругие искажения решётки зёрен.

Рекристаллизация в наноструктурных металлах и сплавах одномодальная как по размерам, так и по ориентировке растущих зёрен. Зерна практически наследуют текстуру исходных зёрен. С самого начала рост зёрен в таких материалах реализуется не вследствие первичной, а собирательной рекристаллизации, которая осуществляется подобно процессу *in situ* в сталях [65]. Лишь на более поздних стадиях развития собирательной рекристаллизации, приводящей к большему росту зёрен, происходит изменение текстуры материала.

Термостабильность ультрамелкозернистых сплавов выше, чем у чистых металлов с такими же структурами, так как возврат в границах и рост зерен в них происходят при более высоких гомологических температурах. В ряде случаев выделения и нерастворенные вторичные фазы блокируют рост зерен до существенно более высоких температур, чем это наблюдается в однофазных сплавах [35, 39, 59, 60, 65].

Следует отметить следующую особенность наноструктурных / ультрамелкозернистых металлов, связанную с деформационным

поведением при ползучести [54, 59, 60]. Значения кажущейся энергии активации при ползучести ультрамелкозернистых металлов в интервале температур 0,2–0,3  $T_{n\pi}$  меньше в 2–2,5 раза соответствующих значений для крупнокристаллических (крупнозернистых) материалов. Авторы работы [31] считают, например, что для ультрамелкозернистого титана такое различие в значениях кажущейся энергии активации по сравнению с крупнозернистым обусловлено существенным вкладом в общую деформацию зернограничного проскальзывания.

Таким образом, наноструктурные металлы, сформированные интенсивной пластической деформацией, обладают сложной комплексной микроструктурой, имеющей свои особенности: достаточно малый размер зерна (субмикро- и нанопорядка), малая плотность свободных дислокаций, преимущественно большеугловые границы зерен, очень неравновесное состояние границ. Микроструктурные характеристики наноструктурных металлов и сплавов зависят от температурно-деформационных условий проведения интенсивной пластической деформации, последующих отжигов и термомеханических воздействий. Эти особенности нужно учитывать при получении объемных наноструктурных материалов с улучшенными свойствами.

Отмеченные выше структурные особенности наноматериалов должны приводить к отличиям их физико-механических свойств от свойств обычных крупнокристаллических материалов. Ряд исследований показал, что в ультрамелкозернистых (наноструктурных и субмикрокристаллических) материалах наблюдаются изменения физических свойств (тепловых, электрических, магнитых, диффузионных и упругих) [54, 60, 63].

Исследованиями последних лет [24–47, 70–82] показано, что измельчение зерен способствует увеличению твердости и прочности металлических материалов. Поэтому ожидается, что ультрамелкозернистые материалы должны обладать наиболее высокой прочностью. Более того, введение высокой плотности дислокаций в наноматериалы, полученные интенсивной пластической деформацией, может привести к еще большему их упрочнению. Рост прочностных характеристик с уменьшением размера зерна обычно объясняют зернограничным упрочнением материала на основе соотношения Холла–Петча [68, 69]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k \, d^{-1/2}, \tag{1.1}$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести;  $\sigma_0$  – сопротивление деформации монокристалла; k – коэффициент Холла–Петча; d – средний размер зерна.

Соотношение Холла–Петча выполняется не только для предела текучести, но и для напряжения течения при различных степенях деформации. Механические свойства наноструктурных материалов значительно превышают механические свойства крупнозернистых аналогов как для чистых металлов, так и для сплавов.

Механические свойства титана, подвергнутого интенсивной пластической деформации по различным схемам *abc*-прессования с последующей прокаткой и дорекристаллизационным отжигом, приведены в табл. 1.1. Видно, что изменение структурного состояния титана от крупнозернистого к наноструктурному и ультрамелкозернистому приводит к увеличению предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и предела прочности  $\sigma_{\rm B}$  в 2–3 раза [70–82]. Однако высокие прочностные свойства наноструктурных и / или ультрамелкозернистых металлов способствуют снижению пластичности.

Высокие значения прочности и пластичности как для чистых металлов, так и для сплавов можно достичь и в результате формирования наноструктуры с определенными типами границ зерен. Например, формирование большеугловых и неравновесных границ может обеспечивать процессы межзеренного проскальзывания в процессе пластической деформации уже при комнатной температуре, сильно влияя на деформационную способность материала [54].

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о том, что большинство уникальных физикомеханических свойств наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов, полученных интенсивной пластической деформацией, связаны не только с малым размером зерен, но и с неравновесностью их границ. Малый размер зерен и специфическое строение границ обусловливают уникальные физико-механические свойства наноструктурных материалов, а именно явление низкотемпературной сверхпластичности и повышение уровня прочностных свойств при комнатной и невысоких эксплуатационных температурах [63].

Таблица 1.1

## Механические свойства наноструктурного и ультрамелкозернистого титана, полученного при различных схемах *abc*-прессования с последующей прокаткой и дорекристаллизационным отжигом [70–82]

Метод получения	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	<i>d</i> , мкм
Исходный крупнокристаллический титан	270-380	400–580	23–43	15-20
Многократное одноосное прессова- ние в пресс-форме при температуре 700–390°С с последующей прокат- кой до 90% и отжигом при 250°С	1 010	1 100	6	0,06
Многократное одноосное прессова- ние в пресс-форме при температуре 700–390°С с последующей прокат- кой до 90% и отжигом при 300°С	940	1 000	6	0,11
Многократное прессование в пресс- форме при температуре 700–390°C с последующей прокаткой до 90% и отжигом при 350°C	860	780	9	0,17
abc-прессование ( <i>e</i> = 2,12) с после- дующей прокаткой до 75% и отжи- гом при 250°С	1 000	1 240	6	0,16
abc-прессование ( <i>e</i> = 2,12) с после- дующей прокаткой до 75% и отжи- гом при 350°С	870	1 070	6	0,27
abc-прессование ( $e = 5,4$ ) с последующей прокаткой до 75% и отжигом при 350°С	850	1 020	7	0,24
Многоходовая холодная прокатка до 75% в ручьевых валках с после- дующим отжигом при температуре 300°С	840	1 000	7	0,2–0,4

Примечание. е – суммарная деформация рассчитывалась как сумма натуральных логарифмов отношений начальной и конечной высоты образца на каждом цикле прессования [38].

Важная роль большеугловых границ зерен была также подтверждена исследованиями механического поведения металлов, подвергнутых интенсивной пластической деформации с различной степенью деформирования, что обеспечило формирование границ зерен разного типа [54, 59].

Исследования наноструктурного титана показали, что кроме степени деформации большое влияние на состояние границ зерен и механическое поведение оказывает температура отжига [3–35, 29, 30, 59, 71, 78]. Так, отжиг при 300°С приводит к значительному увеличению его прочности одновременно с увеличением пластичности по сравнению с состоянием после интенсивной пластической деформации и отжига при более высоких температурах. Такое поведение титана связано с изменением структуры границ при отжиге.

Для крупнокристаллических металлов дислокационное скольжение и образование двойников являются основными хорошо известными механизмами деформации. В наноструктурных металлах затруднены зарождение и перемещение дислокаций, что приводит к увеличению прочности. В то же время наличие ультрамелких зерен может способствовать активизации других деформационных механизмов, таких как зернограничное проскальзывание и вращение зерен [40, 41, 54, 59, 60].

В титане, имеющем ГПУ-решетку, значительную роль в измельчении структуры играет двойникование, которое наблюдается на начальных стадиях пластической деформации при всесторонней ковке и после первых проходов равнокального углового прессования [54]. Причинами, приводящими к двойникованию в процессе пластической деформации титана, являются не только низкая энергия дефекта упаковки, но и низкая симметрия его кристаллической решетки. Кроме того, в  $\alpha$ -титане возможно развитие пластической деформации по системам, которые являются внебазисными системами скольжения. Именно внебазисное скольжение способствует деформации двойникованием. Очевидно, двойникование в зернах титана на начальных стадиях деформации является преимущественным, а при интенсивной пластической деформации
двойники играют важную роль при фрагментации структуры и формировании новых межзеренных границ [54, 59, 69]. Известно, что основным механизмом деформации наноструктурных / ультрамелкозернистых сплавов при низких температурах является зернограничное проскальзывание [53].

Создание наноструктур в материалах с целью увеличения их прочности и пластичности имеет важное значение для повышения их сопротивления усталости и трещиностойкости. В наноструктурных материалах наблюдается необычное увеличение как малоцикловой, так и многоцикловой усталости. В работах [41, 43–45] показано, что предел прочности при циклическом нагружении ультрамелкозернистого титана в 1,5–2 раза выше по сравнению с крупнозернистым.

Обнаруженное повышение усталостной прочности в наноструктурных материалах вполне ожидаемо и имеет много общего с влиянием размера зерна (субзерна) на напряжение течения, которое выражается соотношением Холла-Петча. При этом очевидно, что границы зерен также играют существенную роль в усталостном поведении таких материалов. С одной стороны, границы зерен могут быть эффективными барьерами для развития процессов скольжения, тем самым способствуют повышению напряжения течения. С другой стороны, они могут стать причиной концентрации напряжений, ранней локализации деформации и разрушения. Поэтому управление свойствами границ зерен позволяет управлять свойствами материала, в том числе усталостными. Например, улучшения усталостных характеристик наноструктурного титана после интенсивной пластической деформации можно добиться за счет повышения пластичности в сочетании с высокой прочностью путем варьирования параметров проводимой термомеханической обработки [41, 54].

Измельчение зёрен до наноструктурного и ультрамелкозернистого состояния методами интенсивной пластической деформации придаёт металлическим материалам новое специфическое строение и свойства. Ряд свойств наноструктурных материалов, связанные с технологической пластичностью, прочностью, износостойкостью, низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичностью, открывают новые перспективы для их практического использования.

## 1.2.1. Микроструктура и механические свойства (микротвердость) наноструктурного и ультрамелкозернистого титана, полученного методом интенсивной пластической деформации

В настоящее время накоплен больший экспериментальный материал, свидетельствующий об эффективном использовании различных методов интенсивной пластической деформации с целью получения наноструктурного и ультрамелкозернистого (субмикрокристаллического) состояния в объемных металлических материалах, в том числе и в титане. В данной главе представлены результаты исследований закономерностей формирования микроструктуры и механических свойств титана при воздействии интенсивной пластической деформации с использованием комбинированных методов, включающих многократное одноосное прессование со сменой оси деформации в пресс-форме (режим 1) и *abc*прессование с последующей многоходовой прокаткой (режим 2).

Объектом исследований был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0 в состоянии поставки. По режиму 1 заготовки титана подвергали многократному одноосному прессованию в пресс-форме со сменой оси деформации в интервале скоростей  $(10^{-3}-10^{-2})$  с<sup>-1</sup> при различных деформационных режимах [83]. Такой режим деформирования включал последовательное ступенчатое понижение температуры от 700 до 400°С для каждого цикла прессования. Цикл при заданной температуре включал трех- или четырехкратное прессование со сменой оси деформации. Для интенсивного измельчения зерна в титане на этапе прессования была использована пресс-форма, позволяющая также сохранить первоначальную форму заготовки для следующего цикла прессования. Основные этапы получения заготовок титана в наноструктурном состоянии приведены на рис. 1.1.





Рис. 1.1. Схема многократного одноосного прессования со сменой оси деформации и последующей прокатки заготовок: *1* – заготовка перед первым циклом прессования (стрелкой показано направление приложенной нагрузки при прессовании); *2* – заготовка после первого цикла прессования; *3* – повторение последующих циклов прессования со сменой оси деформации; *4* – прокатка; *5* – вид заготовки после прокатки: *a* – в гладких валках; *б* – в ручьевых валках

Метод свободного *abc*-прессования (режим 2) применяли с целью снижения трудоемкости технологического процесса. Деформацию проводили без пресс-формы, как и при деформации в прессформе, ступенчато со скоростью  $(10^{-3}-10^{-2})$  с<sup>-1</sup> с последовательным понижением температуры в интервале от 500 до 400°С [84]. Каждый цикл при заданной температуре включал однократное свободное одноосное прессование с последующей сменой оси деформации. На каждом этапе заготовку переустанавливали путем поворота вокруг продольной оси на 90° для смены оси деформации и наилучшей проработки застойных зон материала после предыдущего цикла прессования, а также получения однородного структурного состояния. Схема деформации заготовки представлена на рис. 1.2.

Степень деформации образца на каждом цикле прессования для обоих режимов прессования не превышала 50%, так как при меньших степенях деформации не создаются условия для развития процессов динамической рекристаллизации, а деформация до больших степеней может привести к разрушению заготовки из-за низкой технологической пластичности титана при температурах обработки.



Рис. 1.2. Схема многократного одноосного прессования со сменой оси деформации (*abc*-прессования) и последующей прокатки заготовок для получения титана в наноструктурированном состоянии: *I* – исходная заготовка (стрелкой показано направление приложенной нагрузки при прессовании);
2 – заготовка после первого цикла прессования; *3*, *4* – повторение последующих циклов прессования со сменой оси деформации; *5* – прокатка; *6* – вид заготовки после прокатки в ручьевых валках

Размеры заготовок титана после этапов прессования по первому и второму режимам составляли  $20 \times 20 \times 40$  мм<sup>3</sup>. После многократного одноосного прессования со сменой оси деформации заготовки подвергались многоходовой прокатке на прокатном стане при комнатной температуре в гладких или ручьевых валках [75, 84]. Конечная деформация материала составляла 75–90%. После прокатки получали заготовки титана в виде прутков с размерами  $6 \times 6 \times 500$  мм<sup>3</sup> или полос с размерами  $30 \times 4 \times 200$  мм<sup>3</sup>.

Для снятия внутренних напряжений и увеличения пластичности проводили промежуточные отжиги при 250°С или 300°С в течение одного часа. После прокатки получали заготовки титана в виде прутков размерами  $6 \times 6 \times 500$  мм<sup>3</sup> или полос размерами  $30 \times 4 \times 200$  мм<sup>3</sup>.

Микроструктуру образцов титана исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В качестве дополнительной характеристики механических свойств титановых заготовок была выбрана микротвердость. Исследование микроструктуры и измерение микротвердости проводили в продольном сечении заготовки относительно оси последнего направления прессования и направления прокатки. Схематическое изображение заготовки с выбранными сечениями показано на рис. 1.3.

Деформационное поведение образцов нано- и ультрамелкозернистого титана исследовали в процессе одноосного статического растяжения вплоть до разрушения на машине на растяжение Instron. Циклические испытания образцов проводили на установке УИП-2 по методу симметричного поперечного изгиба консольно закрепленного пластинчатого образца при заданных амплитудах деформации [85, 86].



Рис. 1.3. Схематическое изображение направления координатных осей в различных сечениях образца относительно направления последнего *abc*-прессования: оси *ox*, *oy* соответствуют продольному и поперечному горизонтальному сечению; оси *ox*', *oy*' – поперечному сечению

В состоянии поставки микроструктура титана BT1-0 состоит из достаточно равноосных зерен α-фазы со средним размером зерна 20 мкм (рис. 1.4). Микродифракционный анализ подтвердил наличие ГПУ-решетки, соответствующей титану в α-модификации.

По результатам электронно-микроскопических исследований микроструктруктуры заготовок титана после многократного одноосного деформирования в пресс-форме (по режиму 1) было выявлено, что микроструктура титана на этапе прессования неоднородна по объему заготовки. Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 1.4. Микроструктура технически чистого титана в крупнокристаллическом состоянии: оптическое изображение (*a*); светлопольное электронномикроскопическое изображение с соответствующей микродифракционной картиной (*б*); расшифровка микродифракционной картины (*в*)

На рис. 1.5 представлены электронно-микроскопические изображения микроструктуры, полученные для «тонкой фольги», расположенной в плоскости продольного и поперечных сечений заготовки (см. рис. 1.3). Видно, что на светлопольных изображениях (рис. 1.5, а) четко определяемая зеренная структура, как правило, отсутствует. В структуре наблюдаются как фрагменты (субзерна), так уже и сформировавшиеся зерна. Поэтому средний размер зерна оценивали как средний размер элементов (фрагментов, зерен, субзерен) зеренно-субзеренной структуры по темнопольным изображениям. На светлопольных изображениях микроструктуры в большом количестве присутствуют контуры экстинкции. Высокая плотность точечных рефлексов, расположенных по окружностям на микродифракционной картине, свидетельствует о формировании зеренносубзеренной структуры с достаточно малым размером зерна. Некоторые рефлексы имеют существенное азимутальное размытие, связанное, прежде всего, с высоким уровнем внутренних напряжений. При электронно-микроскопических исследованиях не было обнаружено присутствие рефлексов, не свойственных α-титану.

Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы



Рис. 1.5. Светлопольные изображения с соответствующими микродифракционными картинами ультрамелкозернистого титана, полученного многократным одноосным прессованием в пресс-форме, в различных сечениях образца: *а* – продольное сечение 2, центр образца; *б* – продольное сечение 2, край образца; *в* – поперечное сечение, центр образца

В центральной части поперечного сечения заготовки титана формируется более высокодисперсная микроструктура, чем на краю заготовки (рис. 1.5,  $\delta$ ). Средний характерный размер элементов зеренно-субзеренной структуры оказался равным 0,09 мкм, что соответствует наноструктурному состоянию. При удалении от центра к краю заготовки указанная величина растет до 0,2–0,3 мкм (рис. 1.5,  $\delta$ ).

В поперечном сечении заготовки микроструктура более однородна. В этом случае характерный размер зеренно-субзеренной структуры в центральной части значительно больше и составляет 0,15 мкм (рис. 1.5, в). В направлении от центра к краю заготовки размер зеренно-субзеренной структуры изменяется незначительно, на краю заготовки он равен 0,2 мкм. Различие в размере зерна для указанных сечений говорит о том, что зерна и субзерна имеют неравноосную форму и вытянуты вдоль одного направления. Достигаемый размер структурных элементов в заготовках титана после многократного одноосного прессования соответствует ультрамелкозернистому состоянию согласно принятой классификации в работе [69].

Результаты измерения микротвердости ультрамелкозернистого титана, полученного на первом этапе, показали, что распределение микротвердости в поперечном сечении заготовок также неоднородно (рис. 1.6). Неоднородность микротвердости в поперечном сечении заготовки достигает 20%, а ее среднее значение оказалось равным 2800±200 МПа. Микротвердость, соответствующая исходному состоянию поставки титана, указана на рис. 1.6 стрелкой и составляет 1 800 МПа. Применение глубокой пластической деформации прокаткой до 70–90% после первого этапа позволило значительно уменьшить микроструктурную неоднородность в объеме заготовок титана.



Рис. 1.6. Распределение микротвердости по сечению заготовки ультрамелкозернистого титана; стрелкой показана величина микротвердости для исходного крупнокристаллического титана

44





фрагментов

Рис. 1.7. Светлопольное с соответствующей микродифракционной картиной (*a*) и темнопольное в рефлексе [100] (*б*) изображения наноструктурного титана после многократного одноосного прессования в пресс-форме и прокатки до 90%; схема микродифракционной картины (*в*); участок светлопольного изображения со схемой зеренно-субзеренной структуры (*г*); гистограмма распределения по размерам элементов структуры (*д*). Стрелками на светлопольном и темнопольном изображениях обозначены экстинкционные контуры

В качестве иллюстрации на рис. 1.7, *а*, *б* представлены электронно-микроскопические изображения микроструктуры материала заготовки после такой обработки (деформация при прокатке в гладких валках – 90%).

Элементы микроструктуры (фрагменты, зерна, субзерна) размером менее 0,1 мкм составляют основную долю, а занимаемый ими объем составляет ~70%. Средний размер структурных элементов составляет 0,06 мкм (см. гистограмму распределения структурных элементов по размерам на рис. 1.7, *д*). Согласно классификации [69] материал с таким средним размером структурных элементов можно отнести к наноструктурному.

Микродифракционная картина (рис. 1.7, а) представляет собой совокупность колец, состоящих из отдельных точечных рефлексов различной интенсивности, равномерно расположенных по окружностям. Это может указывать на формирование зерен с большеугловыми границами. Следует отметить, что количество рефлексов возрастает по сравнению с числом рефлексов, наблюдаемых на микродифракционной картине, полученных для образцов титана поле первого этапа – прессования. Это говорит об увеличении числа структурных элементов, приходящихся на одну и ту же единицу объема, и увеличении разориентации между зернами. Анализ микродифракционной картины показал, что в структуре присутствуют как большеугловые, так и малоугловые границы. На рис. 1.7, в приведена схема расчетной микродифракционной картины с указанием индексов кольцевых рефлексов. Кристаллическая решетка титана как в исходном, так и в наноструктурном состояниях соответствует α-фазе.

Так как отдельные зерна часто трудно различимы и на темнопольных изображениях микроструктуры, а на светлопольных изображениях их визуализация бывает практически невозможной, то дополнительно в работе применяли методику способа оценки среднего размера зерна по числу рефлексов на дебаевских кольцах микродифракционных картин для нанокристаллических материалов. Данная методика была предложена в работе [87], где для оценки среднего размера зерна предлагали использовать корреляционные кривые, связывающие сплошность дифракционных колец со средним размером зерен, формирующих дифракционные рефлексы для стали (рис. 1.8). Полагая, что между средним размером зерен, формирующих дифракционную картину, и числом точечных рефлексов n существует линейная зависимость, средний размер зерен  $d_{cp}$ , ограниченных селекторной диафрагмой произвольных размеров, равен

$$d_{\rm cp} = d_{\rm cp}^{0*} (D_s / D_s^0), \qquad (1.2)$$

где  $D_s$  – размер изображения, вырезаемого селекторной диафрагмой;  $D_s^0 = 0,9$  мкм;  $d_{cp}^0$  – средний размер зерна на корреляционной зависимости, представленной в [87]. В (1.2) отношение  $D_s/D_s^0$  используется для учета размера селекторной диафрагмы  $D_s$ , отличного от размеров селекторной диафрагмы  $D_s^0$ , использовавшейся при определении зависимостей.

Допуская, что вид микродифракционной картины стали (в результате воздействия интенсивной пластической деформации) подобен микродифракционной картине титана, на которой можно выделить рефлексы, принадлежащие различным отражающим плоскостям, то корреляционную зависимость между средним размером зерен  $d_3$  и числом точечных рефлексов *n* для стали можно использовать и для наноструктурного титана.

На микродифракционной картине наноструктурного титана в дебаевском кольце (101) наблюдалось в среднем 30 отдельно различимых рефлексов (рис. 1.7, e). В этом случае средний размер зерна, рассчитанный по формуле (1.2), оказался равным 0,09 мкм. Значение  $d_{cp}^{0}$  определялось из корреляционной кривой на рис. 1.8. Изображение микродифракционной картины (рис. 1.7, a), полученное с селекторной диафрагмой круглой формы, имеет площадь 1,6 мкм<sup>2</sup>.

В табл. 1.2 представлены результаты оценки среднего размера зерна титана, определенного по числу рефлексов на дебаевских кольцах на микродифракционной картине. Полученные оценочные результаты измерений среднего размера по темнопольным изображениям хорошо согласуются с оценками среднего размера зерна, определенного по числу рефлексов на дебаевских кольцах микродифракционных картин.



Рис. 1.8. Корреляционная зависимость между средним размером зерен *d*<sub>3</sub> и числом точечных рефлексов *n*, формирующих кольцевые рефлексы на микродифракционной картине ультрамелкозернистой стали [87]

Таблица 1.2

Результаты оценки среднего размера зерна для наноструктурного титана по числу рефлексов на дебаевских кольцах микродифракционных картин

hkl	$D_s/D_s^0$	Число ре- флексов <i>п</i>	Средний размер зерна $d_{cp}^{0}$ , мкм	Средний размер зерна <i>d</i> <sub>ср</sub> , мкм		
			Определен по корреляци- онной зависимости [87]	$d_{\rm cp} = d_{\rm cp}^{0} * (D_s / D_s^{0})$		
(101)	1,78	30	0,05	0,09		

Таким образом, формирующаяся после прессования неоднородная микроструктура при глубоких пластических деформациях прокаткой трансформируется в наноструктуру с характерным размером элементов структуры менее 0,1 мкм. Такая структура обеспечивает максимальные прочностные характеристики материала (предел прочности, предел текучести). В то же время оказалось, что полученный материал имеет низкую пластичность – менее 2% при испытаниях на растяжение. Для повышения пластичности заготовок титана, полученных комбинированным методом многократного одноосного прессования с последующей прокаткой, в работе были проведены дорекристаллизационные стабилизирующие отжиги при температурах 250 и 300°С в течение одного часа.

Отжиг наноструктурированного титана при 250°С, полученного комбинированным методом прессования и прокатки, практически не меняет характер микроструктуры (рис. 1.9, *a*, *б*).





Размер элементов структуры, мкм

Рис. 1.9. Светлопольное с соответствующей микродифракционной картиной (*a*) и темнопольное в рефлексе [100] (*б*) изображения наноструктурного титана после многократного одноосного прессования в пресс-форме и прокатки в гладких валках до 90% с отжигом при 250°С; гистограмма распределения элементов структуры (*в*). Стрелками на светлопольном изображении обозначены экстинкционные контуры

Характерные особенности наноструктуры, полученной после прокатки, сохраняются. Однако на электронно-микроскопических изображениях наблюдаются четкие границы структурных элементов. Средний размер элементов микроструктуры несколько возрастает и становится равным 0,08 мкм. Гистограмма распределения элементов микроструктуры по размерам после отжигов не является симметричной и характеризуется наличием небольшого «хвоста» в правой части (рис. 1.9, *в*). Отметим, что наблюдаются элементы микроструктуры с размерами до 0,2 мкм и более.

После отжига при температуре 300°С обнаруживаются некоторые признаки начала рекристаллизации. На электронномикроскопических изображениях микроструктуры появляются в локальных местах четкие границы элементов (рис. 1.10, a,  $\delta$ ).



Рис. 1.10. Светлопольное с соответствующей микродифракционной картиной (a) и темнопольное в рефлексе [101] (δ) изображения наноструктурного титана после многократного одноосного прессования в пресс-форме и прокатки до 90% с отжигом при 300°С; гистограмма распределения по размерам структурных элементов (в). Стрелками на светлопольном изображении обозначены экстинкционные контуры

Отмечается увеличение элементов зеренно-субзеренной структуры до 0,11 мкм. Одновременное снижение количества экстинк-

50

ционных контуров свидетельствует о релаксации внутренних напряжений. Гистограмма распределения элементов структуры (зерен, фрагментов, субзерен) после отжига 300°С, как и для отжига 250°С, имеет одномодальный асимметричный вид, однако претерпевает значительное уширение (рис. 1.10, *в*).

После деформации прокаткой значение микротвердости возрастает до 3 300 МПа и практически не изменяется с удалением от центра заготовки к периферии (рис. 1.11, прямая I). После проведенных отжигов при 250 и 300°С средние значения микротвердости незначительно уменьшаются до 3 250 и 3 200 Мпа (рис. 1.11, прямые 2, 3).



Рис. 1.11. Распределение микротвердости по сечению заготовки титана: *I* – после прессования (режим 1) и прокатки; *2* – после прессования (режим 1) и прокатки с последующим отжигом при 250°С; *3* – после прессования (режим 1) и прокатки с последующим отжигом при 300°С; *4* – после прессования (режим 2) и прокатки с последующим отжигом при 250°С

В результате прессования заготовок титана по второму режиму (*abc*-прессование без пресс-формы) с прокаткой происходит формирование ультрамелкозернистого состояния (рис. 1.12, *a*, *б*) с характерным размером элементов зеренно-субзеренной структуры

0,17 мкм. На рис. 1.12 приведены электронно-микроскопические изображения микроструктуры для поперечного сечения образца титана. Следует отметить, что микроструктурные особенности, характерные для состояния после *abc*-прессования в пресс-форме, сохраняются. На светлопольных изображениях наблюдается большое количество экстинкционных контуров, которые проходят как по границам субзерен, так и внутри субзерен. Микродифракционная картина представлена расположенными симметрично по окружностям рефлексами в виде сегментов с перераспределением интенсивности, что может свидетельствовать о наличии текстуры. Наблюдаются как равноосные элементы с размерами 0,06–0,2 мкм, так и вытянутые элементы с размерами 0,4–0,6 мкм (рис. 1.12, *a*,  $\delta$ ).



Рис. 1.12. Светлопольное с соответствующей микродифракционной картиной (*a*) и темнопольное в рефлексе [101] (*б*) изображения ультрамелкозернистого титана в поперечном сечении заготовки после *abc*-прессования (*e* = 2,12) и прокатки до 75%; гистограмма распределения по размерам элементов структуры (*в*). Стрелками на светлопольном изображении обозначены экстинкционные контуры

На рис. 1.12, *в* представлена гистограмма распределения структурных элементов по размерам. Основную долю (90%) имеют элементы с размерами менее 0,2 мкм. Однако в микроструктуре наблюдаются в незначительном количестве (около 10% объема) элементы с размерами около 0,3–0,7 мкм. Коэффициент неравноосности равен ~2,5. Средний размер структурных элементов составил 0,17 мкм, что позволяет говорить о ультрамелкозернистом состоянии.

В случае применения *abc*-прессования без пресс-формы с последующей прокаткой и отжигом при 250°С среднее значение микротвердости составило 2  $800 \pm 200$  МПа и практически не изменяется по сечению заготовки (рис. 1.11, прямая 4). Применение многократного прессования в пресс-форме в сочетании с прокаткой в ручьевых или гладких валках позволяет получать более высокие значения микротвердости по сравнению с *abc*-прессованием без пресс-формы и прокаткой. Следует также отметить, что микротвердость титана, подвергнутого прессованию в пресс-форме и прокатке, близка к микротвердости среднепрочных титановых сплавов медицинского назначения, например для ВТ-6 и ВТ-16, для которых эта величина равна 3 500 и 3400 МПа соответственно.

## 1.2.2. Термическая стабильность микроструктуры и механических свойств наноструктурного и ультрамелкозернистого титана

Металлические материалы с ультрамелкозернистой структурой, полученные различными методами интенсивной пластической деформации, характеризуются невысокой термической стабильностью микроструктуры и механических характеристик, связанных с особенностями микроструктуры: неравновесным состоянием границ зерен, высоким уровнем внутренних напряжений, искажениями кристаллической решетки. Как правило, такие материалы обладают низкой термической стабильностью. В связи с этим являются актуальными исследования термической стабильности структуры и механических свойств получаемого материала, позволяющие определить область его практического применения. Например, температура стандартной стерилизационной обработки (200°С) имплантата из титана должна быть существенно ниже предела термостабильности наноструктурного и ультрамелкозернистого состояния, и тем самым не должна менять микроструктуру и механические свойства.

Исследования термической стабильности структуры титана ВТ1-0 были выполнены для ультрамелкозернистого и наноструктурного состояний в результате отжигов в интервале 200–500°С в течение одного часа в среде аргона [70–72, 74, 76–78, 82]. Для изучения термостабильности ультрамелкозернистого состояния в титане были использованы заготовки, полученные методом *abc*-прессования.

На рис. 1.13, а-г представлены светлопольные электронномикроскопические изображения микроструктуры образцов титана BT1-0 с соответствующими микродифракциями после отжигов в указанном интервале температур. В исходном ультрмелкозернистом состоянии средний размер элементов структуры титана составил 0,2 мкм (рис. 1.5). На рис. 1.13, а представлено светлопольное изображение микроструктуры титана BT1-0 с соотмикродифракцией ультрамелкозернистом ветствующей в состоянии после отжига при 200°С. Часовой отжиг титана при температуре 200°С практически не меняет характер микроструктуры титана. Все особенности, характерные для микроструктуры, сохраняются. Однако средний размер структурных элементов незначительно увеличивается до 0,3 мкм. Появляются четкие границы. На светлопольных изображениях увеличивается ширина границ контуров экстинкции, что говорит о понижении внутренних напряжений. В целом вид микродиуровня фракционной картины не меняется. В случае отжига при 300°С необходимо отметить важную особенность: на электронномикроскопических изображениях в локальных местах появляются отдельные четкие границы элементов структуры (рис. 1.13, б). Отжиг при 300°С приводит к исчезновению элементов структуры,

имеющих размеры менее 0,1 мкм. Отмечается и рост зерна до 0,35 мкм.



Рис. 1.13. Светлопольные изображения с соответствующими микродифракционными картинами ультрамелкозернистого титана, подвергнутого *abc*-прессованию со сменой оси деформации с последующими отжигами: *a* – 200°C; *б* – 300°C; *в* – 400°C; *г* – 500°C. Стрелками на светлопольных изображениях обозначены экстинкционные контуры

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 400°С приводит к уменьшению внутренних напряжений и заметному росту среднего размера элементов структуры до 0,7 мкм (рис. 1.13). Имеют место процессы собирательной рекристаллизации, и при этом происходит существенное увеличение среднего размера зерна. После отжига при 500°С процессы рекристаллизации протекают достаточно активно, большинство зерен освобождаются от дислокаций, средний размер зерна достигает 1,65 мкм (рис. 1.13, *г*).

На втором этапе исследования термической стабильности микроструктуры титана ВТ1-0 были выполнены на образцах, находящихся в наноструктурном состоянии, которое было получено комбинированным методом *abc*-прессования в сочетании с прокаткой в ручьевых валках до 75% деформации.

Типичная микроструктура образцов титана, полученных в результате воздействия *abc*-прессования в сочетании с прокаткой до степени деформации 75%, представлена на рис. 1.14, *a*. Характерный размер структурных элементов составил 0,09 мкм, что позволяет говорить о наноструктурированном состоянии титана после abc-прессования и прокатки.

Отжиг наноструктурного титана в интервале температур 200– 250°С не приводит к заметному изменению характера микроструктуры (рис. 1.14,  $\delta$ ,  $\delta$ ). Все особенности микроструктуры, характерные для наноструктурированного состояния титана, сохраняются. Наблюдается незначительный рост характерного размера структурных элементов до 0,1 мкм. После отжига при температуре 300°С на электронно-микроскопических изображениях микроструктуры появляются в небольшом количестве достаточно четкие границы зерен. О существенном снижении уровня внутренних напряжений свидетельствует уменьшение количества экстинкционных контуров.

При отжигах при 300–350°С начинаются процессы рекристаллизации. При отжиге 350°С происходит заметный рост структурных элементов до 0,32 мкм (рис. 1.14, *г*, *д*). На изображениях микроструктуры появляются в незначительном количестве достаточно четкие границы, для которых характерен полосчатый контраст, а в единичных зернах могут присутствовать отдельные дислокации. В случае отжига при 400°С процессы рекристаллизации идут более интенсивно: зеренно-субзеренная структура трансформируется в зеренную. На электронно-микроскопических изображениях появляются зерна равноосной формы, на границах которых виден «муаровый узор» (рис. 1.14, *е*). Отметим, что при температурах отжига 350–400°С ультрамелкозернистое состояние титана ещё сохраняется (средний размер структурных элементов составляет 0,41 мкм).



Рис. 1.14. Светлопольные изображения с соответствующими микродифракционными картинами наноструктурного титана после отжигов: a - 6сз отжига;  $\delta - 200^{\circ}$ С;  $e - 250^{\circ}$ С;  $z - 300^{\circ}$ С;  $\partial - 350^{\circ}$ С;  $e - 400^{\circ}$ С;  $\infty - 500^{\circ}$ С

Отжиг при температуре 500°С сопровождается дальнейшим укрупнением зерен и совершенствованием их границ (см. рис. 1.14, ж). Границы зерен становятся более четкими и различимыми. Некоторые их них образуют многогранники правильной формы. На изображениях микроструктуры увеличивается количество зерен с отчетливо видимыми параллельными экстинкционными контурами вблизи границ. При этом все еще присутствуют фрагменты и субзерна, разделенные малоугловыми границами. В теле зерен и субзерен наблюдаются дислокационные скопления. Наблюдаются единичные зерна, в которых дислокации отсутствуют. В то же время на микродифракционной картине уменьшается количество рефлексов и наблюдается заметное уменьшение их азимутального размытия. Все это свидетельствует о зернограничной релаксации и постепенном преобразовании структуры в более равновесное состояние. Отжиг при 500°С приводит к значительному увеличению размера зерна до 1,33 мкм, что говорит о переходе титана из субмикрокристаллического в мелкозернистое состояние.

На рис. 1.15, *а* приведена зависимость среднего размера элементов структуры от температуры отжига для ультрамелкозернистого титана. Кривая l соответствует ультрамелкозернистому состоянию титана, полученному на первом этапе многократного одноосного прессования, кривая 2 – наноструктурному состоянию титана (после второго этапа многократного одноосного прессования и последующей прокатки). Кривые l и 2 имеют подобный вид. В то же время значения среднего размера элементов микроструктуры для наноструктурного титана меньше, чем для ультрамелкозернистого при одинаковых температурах отжига. Наиболее интенсивно процессы рекристаллизации наблюдаются при температурах отжига более  $300^{\circ}$ С.

При температурах выше 300°С наблюдается заметное снижение микротвердости, что может быть связано с релаксационными процессами, сопровождающимися снижением внутренних напряжений и активным ростом зерна.



Рис. 1.15. Зависимость среднего размера зерна (*a*) и микротвердости (б) от температуры отжига наноструктурного титана, полученного:
 *I* – многократным одноосным прессованием (режим 1); 2 – многократным прессованием с последующей прокаткой до 75% (режим 2)



Рис. 1.16. Зависимость микротвердости титана, подвергнутого *abc*-прессованию с последующей прокаткой (режим 2), от времени и температуры отжига

Данные результаты позволяют говорить о термостабильности наноструктурного ультрамелкозернистого состояния титана при температурах не более 300°С (рис. 1.15,  $\delta$ ).

На рис. 1.16 представлена зависимость микротвердости от температуры и времени отжига для ультрамелкозернистого титана, подвергнутого *abc*-прессованию с последующей прокаткой (режим 2). Стрелкой указано значение микротвердости для ультрамелкозернистого титана. На рисунке также обозначена область термостабильности уровня микротвердости, которая соответствует температурному диапазону 250-300°С, а временному диапазону 1-3 ч. Полученные результаты позволяют говорить о верхнем пределе термостабильности механических свойств наноструктурированного и ультрамелкозернистого состояния титана при температурах до 300°С. При более низких температурах (менее 40°С) структура и механические свойства будут сохраняться в течение длительного времени. Установленный верхний предел термостабильности механических свойств (на примере микротвердости) титана в наноструктурном и ультрамелкозернистом состоянии во многом и определяет его практическое применение как биоинертного высокопрочного материала для медицинских имплантатов [77-81].

## 1.2.3. Механические свойства наноструктурного и ультрамелкозернистого титана при статическом и циклическом нагружении

Особенности микроструктурного состояния наноструктурных и ультрамелкозернистых металлов, получаемых методами интенсивной пластической деформации, приводят к изменению их свойств, прежде всего физико-механических, по сравнению с крупнозернистыми металлами. Металлы и сплавы с нано- и субмикрокристаллической структурой обладают повышенными функциональными и механическими свойствами и имеют специфическое деформационное поведение. Это важно учитывать при разработке изделий из ультрамелкозернистых материалов, работающих в условиях различных видов нагружения. В частности, медицинские имплантаты при эксплуатации испытывают статические и циклические нагрузки, под действием которых в материале могут развиваться процессы, приводящие к обратимым и необратимым формоизменениям и последующему разрушению изделия. Исследования механических свойств разрабатываемого материала для медицины могут служить основой для прогнозирования поведения изделия при механическом нагружении. Актуальными являются исследования размерной стабильности (способности материала сохранять исходную форму после снятия нагрузки) и усталостной прочности с целью создания изделия с высокими механическими свойствами.

Представлены результаты исследований механических характеристик при статическом и циклическом нагружении титана, полученного при различных схемах деформирования (*abc*-прессование и многократное одноосное прессование в пресс-форме с последующей прокаткой) [46, 75, 85]. Механические испытания на растяжение были выполнены на образцах титана, подвергнутых многоходовой прокатке и отожженных для повышения пластичности при температуре 300°С.

Результаты испытаний на одноосное растяжение образцов наноструктурного и ультрамелкозернистого титана отражены в диаграмме деформации (рис. 1.17). Для сравнения на рис. 1.17 приведена кривая растяжения для исходного крупнозернистого титана (предел текучести  $\sigma_{0,2} = 270$  МПа; предел прочности  $\sigma_B = 400$  МПа; относительное удлинение  $\varepsilon = 23\%$ ). Видно, что сформированная нано- и ультрамелкозернистая структура обеспечивает значительное повышение механических характеристик титана при достижении удовлетворительной пластичности.

Важным также представляется то, что в наноструктурном и ультрамелкозернистом титане после достижения максимального напряжения  $\sigma_B$  спад последнего происходит очень медленно, так как накапливается общая деформация.



Рис. 1.17. Диаграммы растяжения титана: 1 – после многократного прессования в пресс-форме и прокатки (режим 1) с последующим отжигом при 250°С; 2 – после *abc*-прессования и прокатки (режим 2) с последующим отжигом при 250°С; 3 – крупнокристаллический титан

Для заготовок титана, полученных комбинированным методом многократного одноосного прессования с прокаткой в ручьевых валках с последующим отжигом при 250°С, установлено, что предел прочности  $\sigma_B = 1\,160$  МПа; предел текучести  $\sigma_{0,2} = 1\,100$  МПа;  $\varepsilon = 6\%$ . Дорекристаллизационный отжиг при 300°С несколько снижает пределы текучести и прочности в испытаниях на растяжение до 1 000 и 1 100 МПа при сохранении пластичности 6%. Применение *abc*-прессования без пресс-формы с прокаткой обеспечивает также высокий прирост прочностных свойств ( $\sigma_B = 1\,240$  МПа;  $\sigma_{0,2} = 1\,000$  МПа;  $\varepsilon = 6\%$ ).

Создание наноструктур в материалах с целью увеличения их прочности и пластичности имеет важное значение для повышения их сопротивления усталости и трещиностойкости. В наноструктурированных материалах наблюдается необычное увеличение как малоцикловой, так и многоцикловой усталости. В работах [43, 45, 54, 85, 86] показано, что предел прочности при циклическом нагружении ультрамелкозернистого титана в 1,5–2 раза выше по сравнению с крупнозернистым титаном.

Для усталостных испытаний были взяты образцы титана в ультрамелкозернистом состоянии с размером элементов структуры (зерна, субзерна, фрагменты) 0,2 мкм (рис. 1.18, *a*). Отметим, что верхний предел термостабильности структуры и механических свойств титана в наноструктурном состоянии не превышает 300°С. Для сравнения испытывали образцы крупнокристаллического титана. Крупнокристаллическое состояние получали рекристаллизационным отжигом заготовок титана в наноструктурном состоянии при температуре 850°С в течение одного часа. После отжига средний размер зерна составил 20 мкм (рис. 1.18, *б*). Из заготовок титана в различных структурных состояниях были вырезаны плоские образцы в форме лопаток: длина рабочей части составила 50 мм, ширина – 4 мм и толщина – 1,5 мм.



Рис. 1.18. Электронно-микроскопические изображения титана ВТ1-0: светлопольное с соответствующей микродифракцией изображение ультрамелкозернистого титана (*a*); светлопольное с соответствующей микродифракцией крупнокристаллического титана (*б*)

Циклические испытания образцов проводили на установке УИП-2 по методу симметричного поперечного изгиба консольно закрепленного пластинчатого образца при заданных амплитудах деформации, которые соответствовали уровням знакопеременных напряжений 270–800 МПа. Величина циклических напряжений рассчитывалась с учетом геометрических размеров образца, заданной амплитуды колебаний и результатов тарировки каждого образца эталонными грузами [85, 86]. После циклических испытаний изучали топографию поверхности излома образцов.

Результаты усталостных испытаний приведены на рис. 1.19 в координатах  $\lg \sigma_{max} - \lg N$ . Для всех образцов титана зависимость числа циклов N до разрушения от напряжения циклических испытаний  $\sigma_{max}$  имеет стандартный вид кривой Вёллера, аппроксимируемой линейной зависимостью  $\lg N = f(\lg \sigma_{max})$ .



Рис. 1.19. Зависимость числа циклов N до разрушения от амплитуды циклических напряжений σ<sub>max</sub> для образцов титана в различных состояниях: 1 – крупнокристаллическое; 2 –ультрамелкозернистое [85, 86]

В случае крупнокристаллической структуры титана в исследованном диапазоне циклических напряжений разрушение происходит при количестве циклов  $N \le 5 \cdot 10^4$ . При амплитуде циклических напряжений 280 МПа образец в крупнокристаллическом состоянии разрушился после  $10^5$  циклов (рис. 1.19, линия *I*). Переход от крупнокристаллического состояния к ультрамелкозернистому зна-

Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы

чительно повышает выносливость титана (рис. 1.19, линия 2). В частности, при напряжениях испытаний  $\sigma_{max} = 270$  МПа число циклов до разрушения возрастает до  $N = 1,8 \cdot 10^6$ . Таким образом, формирование ультрамелкозернистой структуры эффективно повышает сопротивление усталостному разрушению в области многоцикловой усталости.

Исследование поверхности излома титана в исходном крупнозернистом состоянии показало, что в зоне разрушения присутствуют типичные усталостные «бороздки» (рис. 1.20, *a*, показаны стрелками).



Рис. 1.20. РЭМ-изображения поверхности разрушения титана в различных состояниях: крупнозернистое (*a*, *б*); наноструктурированное (*b*, *c*)

Наблюдаются множественные усталостные микротрещины, проходящие как по границам зерен, так и в теле зерен. Усталостное разрушение носит смешанный характер. Присутствуют как области вязкого ямочного характера с размерами «ямок» 15– 20 мкм, так и области с бороздчатым рельефом. Статический долом образцов крупнокристаллического титана характерен для вязкого «ямочного» разрушения (рис. 1.20, б).

В образцах титана в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается квазихрупкий макробороздчатый рельеф (рис. 1.20, e). Данный рельеф можно характеризовать как «чешуйчатый». Однако в зоне разрушения ультрамелкозернистого образца наблюдается, наряду с «чешуйчатым» рельефом, и вязкий «ямочный» рельеф. Размеры «ямок» составляют ~1–3 мкм, что значительно меньше, чем для образцов в крупнозернистом состоянии (рис. 1.20, a). По мере роста магистральной трещины усталостного разрушения регистрируется переход от «чешуйчатого» рельефа в вязкому «ямочному» (рис. 1.20, e). В области долома образца наблюдается вязкое ямочное разрушение.

В табл. 1.3 приведены данные по механическим свойствам заготовок титана ВТ1-0 в наноструктурном, ультрамелкозернистом и крупнокристаллическом состояниях.

Таблица 1.3

Материал	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	σ₀, МПа	δ, %	Н <sub>μ</sub> , МПа
BT1-0, крупнокристаллическое состояние	270	400	300	23	1 800
BT1-0, наноструктурное состояние	1 100	1 160	580	6	3 200
BT1-0, ультрамелкозернистое состояние	780–850	860-1 000	-	6–9	2 800– 2 900
Grade 4	≥ 480	≥ 550		15	2 200
BT-6	1 010	1 100	570	>6	3 500
BT-16	1 000	1 050	_	> 10	3 400

### Механические характеристики титана и титановых сплавов

*Примечание*.  $\sigma_{0,2}$  – предел текучести;  $\sigma_{\scriptscriptstyle B}$  – предел прочности;  $\delta$  – пластичность;  $\sigma_0$  – предел выносливости на базе  $3\cdot 10^6$  циклов;  $H_{\mu}$  – микротвердость.

В табл. 1.3 также представлены данные для сплавов ВТ-6 и ВТ-16 и титана Grade 4 (США), применяемых в медицине. Сведения о пластичности наноструктурного и ультрамелкозернистого

титана приведены для образцов, подвергнутых дорекристаллизационному отжигу при температурах 250–350°С.

Реализация интенсивной пластической деформации методом многократного одноосного прессования со сменой оси деформации в пресс-форме и методом *abc*-прессования с последующими прокаткой и дорекристаллизационным отжигом позволяет получать заготовки титана в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состоянии с высокими механическими свойствами, соответствующие свойствам среднепрочных титановых сплавов, применяемых в медицине, таких как BT-6 и BT-16.

# 1.2.4. Микроструктура, механические свойства циркония, легированного ниобием, после интенсивной пластической деформации

Интерес к цирконию и его сплавам насчитывает десятки лет. Сплавы циркония имеют различное применение, в том числе в атомной энергетике [88]. В настоящее время из циркония, легированного ниобием, наряду с титаном и титановыми сплавами изготавливают медицинские имплантаты и инструмент [89]. Цирконий и его сплавы, как титан и титановые сплавы, обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и значительно большей биоинертностью [90, 91]. Специальные деформационные обработки, к которым относятся и методы интенсивной пластической деформации, позволяют получать заготовки и изделия со значительно более высокими механическими свойствами. Рост прежде всего механических свойств при интенсивной пластической деформации обусловлен формированием в объеме материала наноструктурного или ультрамелкозернистого состояния.

Вместе с тем закономерности формирования микроструктуры при различных температурно-деформационных режимах интенсивной пластической деформации остаются для циркония и его сплавов недостаточно изученными. В связи с этим актуальными являются задачи, посвященные формированию в цирконии и его сплавах ультрамелкозернистого / наноструктурного состояния с целью повышения прочностных и усталостных свойств и определения области практического применения циркония в медицине.

В подпараграфе представлены результаты исследования микроструктуры, механических свойств циркония, легированного ниобием, в ультрамелкозернистом состоянии, сформированном в результате интенсивной пластической деформации.

Материалом исследования был выбран цирконий, легированный ниобием (1 мас. %). Состав (мас. %): Zr 96,54; Nb 1,01; Si 0,48; Мо 0,32; W 0,1; Fe 0,29; Ti 0,88. Предварительно образцы циркония подвергались отжигу при температуре 580°С в течение 3 ч в вакууме. Для получения ультрамелкозернистого состояния в образцах циркония применяли метод *abc*-прессования [75]. Заготовки имели форму параллелепипедов с размерами 23 × 23 × 38 мм. Многоцикловое abc-прессование заготовок проводили на гидравлическом прессе со скоростью 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> при поэтапном понижении температуры в интервале 500-400°С. Каждый цикл при постоянной заданной температуре включал двух- или трехэтапное прессование со сменой оси деформации путем поворота заготовки вокруг продольной оси на 90°. Величина деформации образца на каждом этапе прессования не превышала 50%. Количество прессований составило 3, 5 и 9, а накопленная логарифмическая деформация соответственно оказалась равной e = 1,5; 2,6 и 4,6. Суммарную деформацию е считали как сумму натуральных логарифмов отношений начальной и конечной высоты образца на каждом этапе прессования:

$$\sum_{i=1}^{n} e = \sum_{i=1}^{n} \int_{h_0}^{h} \frac{dh}{h} = \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{h}{h_0}, \qquad (1.3)$$

где  $h_0$  – высота заготовок до прессования; h – высота заготовок после прессования; i – число циклов прессования.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Дополнительно провели рентгеноструктурный анализ. Из механических характеристик измеря-

#### Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы

лась микротвердость материала сплава до и после термомеханической обработки. Измерения микротвердости проводились на микротвердомере ПМТ-3М1 при нагрузке на индикатор 0,98 Н. Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометре Брукере D8 Discover в СоК $_{\alpha}$ -излучении. Средний размер элементов структуры рассчитывали как средний размер (зерен, субзерен, фрагментов) методом секущей. Микроструктурные исследования и измерения микротвердости проводили в поперечном сечении образцов.





Рис. 1.21. Микроструктура циркония, легированного ниобием, в исходном состоянии: оптическое изображение (*a*); светлопольное электронномикроскопическое изображение с соответствующей микродифракцией (*б*) и гистограмма распределения зерен по размерам (*в*) [92]

На рис. 1.21 *а, б* приведена микроструктура циркония в исходном рекристаллизованном состоянии (отжиг при 580°С, 3 ч). По результатам электронно-микроскопических исследований установлено, что в исходном состоянии микроструктура циркония, легированного ниобием, представлена равноосными зернами  $\alpha$ -Zr и выделениями ниобия, расположенными по границам и в теле зерен. На микродифракционных картинах для исходного состояния выявлены рефлексы  $\alpha$ -Zr и β-Zr. На рис. 1.21, *в* представлена гистограмма распределения зерен имеет одномодальный характер. В структуре большую часть объема (около 65%) занимают зерна с размерами 2–3 мкм. Однако наблюдаются зерна с размерами менее 2 мкм (около 10%) и более 3 мкм (около 25%). Средний размер зерна циркония в рекристаллизованном состоянию. Средний размер выделений ниобия составил 0,4 мкм.

На рис. 1.22 представлена микроструктура циркония, подвергнутого *abc*-прессованию до деформаций e = 1,5; 2,6 и 4,6, достигнутых соответственно на 3, 5 и 9-м этапах деформации. В связи с измельчением зерна и формированием субзерен и фрагментов средний размер зерен циркония (основная фаза) после деформации оценивали как средний размер элементов структуры, т.е. зерен, фрагментов и субзерен. На рис. 1.22, *а* приведено светлопольное изображение с соответствующей микродифракцией циркония после первого цикла *abc*прессования, включающего три этапа прессования (температура процесса – 500°С, накопленная деформация e = 1,5).

На светлопольном изображении видно, что зерна вытянуты вдоль определенного направления. Внутри деформированных зерен наблюдаются мелкие субзерна, границы между которыми часто слабо различимы (рис. 1.22, a). Наличие экстинкционных контуров говорит о высоком уровне внутренних остаточных напряжений в материале после деформации. На рис. 1.22 контуры экстинкции указаны стрелками. Рефлексы расположены по окружностям, что указывает на измельчение исходной структуры при прессовании. Средний размер элементов структуры составил 0,6 мкм (рис. 1.22,  $\delta$ ), что соответствует ультрамелкозернистому состоя-

70

нию. На светлопольных изображениях просматриваются выделения ниобия. Средний размер зерен этой фазы уменьшился до 0,2 мкм по сравнению с исходным состоянием. Это свидетельствует о частичном растворении выделений ниобия при интенсивной пластической деформации в зернах циркония с образованием твердого раствора на основе циркония.



Рис. 1.22. Микроструктура циркония, легированного ниобием, после интенсивной пластической деформации. Светлопольные (*a*, *b*, *d*) с соответствующими микродифракционными картинами и темнопольное (*e*) изображения; гистограммы распределения структурных элементов по размерам (*б*, *c*, *ж*): *a*, *б* − *e* = 1,5; *b*, *c* − *e* = 2,6; *d*, *e*, *ж* − *e* = 4,6 [92] Что касается тонкой структуры циркония, формирующейся на пятом этапе прессования, то при увеличении числа циклов до пяти в целом ее характер не меняется (рис. 1.22, *в*). Однако наблюдается уменьшение размера структурных элементов циркония. В основном микроструктура представлена вытянутыми фрагментами субзерен. Средний размер элементов структуры матрицы  $\alpha$ -Zr после пяти прессований составил 0,44 мкм (рис. 1.22, *г*), а ниобия – 0,28 мкм. Выделения ниобия, как и зерна основной фазы циркония, имеют неравноосную форму. Метод рентгеноспектрального микроанализа подтвердил наличие ниобия (рис. 1.23).

Увеличение этапов прессования до девяти приводит к дальнейшему измельчению структуры и формированию более однородной микроструктуры (рис. 1.22,  $\partial$ , e). При этом характерные особенности микроструктуры сохраняются. На микродифракционной картине (рис. 1.22,  $\partial$ ) увеличивается число рефлексов на единицу дуги кольца по сравнению с плотностью рефлексов по дуге для случая пяти прессований, что свидетельствует о дальнейшем измельчении микроструктуры. Средний размер структурных элементов матрицы составил 0,28 мкм, а средний размер частиц ниобия уменьшился до 0,2 мкм.



Рис. 1.23. Электронно-микроскопическое изображение выделения ниобия (*a*, *б*) и рентгеноспектральный спектр от выделения (*в*)

При расшифровке микродифракционных картин циркония после *abc*-прессования были выявлены группы рефлексов основной фазы α-Zr, а также β-Zr и Nb. Обнаружена фаза оксида циркония
ZrO<sub>2</sub>. Рефлексы α-Zr имеют высокую интенсивность, а рефлексы, принадлежащие ниобию и ZrO<sub>2</sub>, – низкую, что свидетельствует о малой объемной доле указанных фаз. Очевидно, что фаза оксида циркония образуется в результате термомеханической обработки сплава.

На рис. 1.21 *а*, 1.22, *б*, *г*, *ж* можно видеть эволюцию распределения зерен и элементов структуры по размерам с увеличением накопленной деформации, начиная от исходного состояния. Исходное состояние характеризуется несимметричным распределением с максимумом, соответствующим интервалу 2,0–2,5 мкм. Небольшая доля зерен имеет размеры более 5 мкм. Увеличение величины накопленной деформации сопровождается смещением максимума влево в сторону меньших размеров. Распределение, как правило, несимметричное. Для девяти прессований (e = 4,6) распределение имеет вид логарифмического. Как было отмечено выше, интенсивная пластическая деформация приводит к измельчению элементов структуры наблюдается на первых этапах деформации. Эффект диспергирования структуры снижается при накоплении деформации.



Рис 1.24. Зависимость среднего размера элементов структуры от накопленной деформации при *abc*-прессовании

На рис. 1.25 представлены рентгенограммы циркония в исходном рекристаллизованном состоянии и после *abc*-прессования на различных этапах. На рентгенограмме для рекристаллизованного состояния идентифицируются максимумы от фазы  $\alpha$ -Zr, имеющие максимальную интегральную интенсивности (рис. 1.25, *a*). Максимумы от  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Nb не иденфицированы ввиду их небольшой объемной доли.



Рис. 1.25. Рентгенограммы циркония, легированного ниобием: a – исходное состояние и после *abc*-прессования, накопленная деформация e:  $\delta$  – 1,4; e – 2,6; c – 4,6 [92]

Вид дифрактограммы после *abc*-прессования меняется по сравнению с рекристаллизованным состоянием (рис. 1.25, *б*-*г*). В результате деформации ширина пиков увеличивается, что свидетельствует об измельчении зеренной структуры и увеличении искажений кристаллической решетки. Это подтверждается и микроструктурными исследованиями. Имеет место также перераспределение интенсивностей максимумов, что связано с формированием текстуры и ее перестройкой в ходе интенсивной пластической деформации.

На рис. 1.26 приведена зависимость микротвердости циркония от величины накопленной деформации.



Рис. 1.26. Зависимость микротвердости циркония от накопленной деформации при *abc*-прессовании

Видно, что микротвердость исходного состояния сплава увеличилась после *abc*-прессования при суммарной деформации на 600 МПа. Достигаемый уровень микротвердости после девяти прессований 2 180 МПа соответствует микротвердости технически чистому титану, применяемому в качестве имплантатов, например Grade 4.

Полученные данные по размеру элементов структуры и микротвердости позволяют построить корреляционную зависимость между величиной микротвердости и средним размером элементов структуры. Такая зависимость приведена на рис. 1.27 для циркония, деформированного при *abc*-прессовании. Между величиной микротвердости и величиной «*d*<sup>-1/2</sup>» (*d* – средний размер элементов структуры) наблюдается линейная зависимость, что свидетельствует о выполнении соотношения Холла–Петча.



Рис. 1.27. Зависимость микротвердости от размера элементов структуры; выполнение соотношения Холла–Петча

Кривые течения для ультрамелкозернистого и мелкокристаллического исходного циркония приведены на рис. 1.28.



Рис. 1.28. Диаграмма растяжения циркония в мелкокристаллическом (1) и ультрамелкозернистом (2) состояниях [93]

Напряжение течения для ультрамелкозернистого циркония значительно выше по сравнению с мелкокристаллическим состоянием. Предел текучести равен 365 МПа, а предел прочности – 830 МПа. В тоже время понижается предельная пластичность ультрамелкозернистого циркония, она равна 7% при растяжении.

Таким образом, заготовки сплава системы Zr-Nb (1 мас. % Nb) в ультрамелкозернистом состоянии с повышенными механическими свойствами в дальнейшем могут найти применение в медицине в качестве имплантатов для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии (аналогично титану и титановым сплавам).

### Заключение

Реализация интенсивной пластической деформации методом многократного одноосного прессования со сменой оси деформации в пресс-форме и методом *abc*-прессования с последующими прокаткой и дорекристаллизационным отжигом позволяет получать заготовки титана и циркония в наноструктурном и ультрамелкозернистом состоянии с высокими механическими свойствами, соответствующими свойствам среднепрочных титановых сплавов, применяемых в медицине, таких как BT-6.

#### Литература

- 1. *Параскевич В.Л.* Дентальная имплантология: Основы теории и практики : науч.-практ. пособие. Минск : Юнипресс, 2002. 368 с.
- 2. Иголкин А.И. Титан в медицине // Титан. 1993. № 1. С. 86–90.
- Branemark R.I., Zarb G., Albrektsson T. Tissue-integrated prostheses. Osseointegration in clinical dentistry. 22. Chicago : Quintessence Publ. Co., 1985. P. 14–43.
- 4. Эппле М. Биоминералы и биоминерализация / пер. с нем.; под. ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск : Ветер, 2007. 137 с.
- 5. Васин С.Л., Немец Е.А., Перова Н.В. и др. Биосовместимость / под ред. В.И. Севастьянова. М., 1999. 368 с.
- 6. *Лысенок Л*. Путь от открытия до теоретических концепций Колумба биокерамики профессора Ларри Хенча. Проблемы современного

биоматериаловедения (обзор) // Клиническая имплантология и стоматология. 1997. № 9. С. 59–63.

- 7. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск, 2001. 478 с.
- 8. *Medical* applications of titanium and its alloys: the material and biological issues // American Society for Testing and Materials. USA, 1996. P. 475.
- Proceedings of a Consensus Conference on Implantology. October 18, 1989, Mainz, West Germany // Int. J. Oral Maxillofac. Implants. 1990. Vol. 5. P. 182–187.
- 10. Колачев А., Полькин И.С. Титановые сплавы разных стран : справочник. М. : ВИЛС, 2000. С. 316.
- 11. Helsen J., Breme H.J. (ed.) Metals as biomaterials. Chichester : John Wiley & Sons, 1998. 498 p.
- 12. XU LI-juan, XIOI Shu-long, TIAN Jing et al. / Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009) P. 639–644.
- Kasemo B., Lausmaa J. Metal selection and surface characteristics // Branemark R-1. et al. Tissue-Integrated Prostheses. Osseointegration in clinical dentistry. Chicago : Quintessence Publ. Co., 1985. P. 99–115.
- 14. *Merian E.* Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Weinheim : Verlag Chemie, 1984. P. 12–17.
- 15. *Macara I.G.* Vanadium, an element in search of a role // Trends Biochem. Science. 1980. Vol. 5. P. 92–95.
- Mohamed Abdel-Hady Gepreel, Mitsuo Niinomi. Biocompatibility of Tialloys for long-term implantation // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. April 2013. Vol. 20. P. 407–415.
- 17. *Smith G.K.* Systematic biocompatibility of metallic surgical implants / Systematic Aspects of Biocompatibility / ed. by D.F. Williams. Florida : CRC Press inc. Boca Raton, 1981. Vol. 2. P. 1–22.
- Gomi K., Saiton S., Kanazashi M., Arai T., Nakamura J. The effects of titanium surface roughness on cell morphology // Proc. Fifth World Biomaterial Congress. Toronto (Canada), 1996. P. 741.
- 19. *Hildebrand H.E., Hornez J.C.* Biological response and biocompatibility // Metals as Biomaterials / ed. by J. Helsen, J. Breme. Chichester : John Wiley & Sons, 1998. P. 265–290.
- 20. Фримантл М. Химия в действии. М. : Мир, 1991. 524 с.
- 21. *Elagli K. et al.* In vitro effects of titanium powder on oral bacteria // Biomaterials. 1992. Vol. 16. P. 1345–1351.

#### Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы

- 22. *Hildebrand H., Veron C., Martin R.* Nicel, chromium, cobalt dental alloys and allergenic reaction // Biomaterials. 1989. Vol. 10. P. 545–548.
- 23. Войнар Л. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М. : Наука, 1960. 544 с.
- 24. Столяров В.В., Бейгельзимер Я.Е., Орлов Д.В., Валиев Р.З. Измельчение микроструктуры и механические свойства титана, подвергнутого винтовой экструзии и последующей прокатке // ФММ. 2005. Т. 99, № 2. С. 92–99.
- 25. Носкова Н.И., Перетурина И.А., Столяров В.В., Елкина О.А. Прочность и структура нанокристаллического Ті // ФММ. 2004. Т. 97, № 5. С. 106–112.
- 26. Рааб Г.И., Кулясов Г.В., Валиев Р.З. Исследование механических свойств массивных ультрамелкозернистых заготовок титана ВТ1-0, полученных равноканальным угловым прессованием // Металлы. 2004. № 2. С. 36–40.
- 27. Садикова Г.А., Латыш В.В., Семенова И.П., Валиев Р.З. Влияние деформации и термомеханической обработки на структуру и свойства титана // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 11 (605). С. 31–34.
- 28. Sergueeva A.V., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. // Scripta Mater. 2001. Vol. 45. P. 747.
- 29. Valiev R.Z., Sergueeva A.V., Mukherjee A.K. The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium // Scripta Mater. 2003. Vol. 49. P. 666–674.
- 30. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Сагымбаев Е.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С., Почивалова Г.П., Гирсова Н.В., Столяров В.В. Структура, механические и электромеханические свойства ультрамелкозернистого титана // Известия вузов. Физика. 2000. № 1. С. 77–85.
- 31. Дударев Е.Ф., Бокач Г.П., Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Чернова Л.В. Деформационное поведение и локализация пластической деформации на мезо- и макромасштабных уровнях в субмикрокристаллическом титане // Физическая мезомеханика. 2001. Т. 4, № 1. С. 97–104.
- 32. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Дударев Е.Ф., Валиев Р.З., Столяров В.В., Сагымбаев Е.Е. Высокопрочный наноструктурный титан для медицинских имплантатов // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 55–60.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 33. Салищев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П., Жеребцов С.В., Миронов С.Ю., Валиахметов О.Р., Иванисенко Э.В. Формирование субмикрокристаллической структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства // МиТОМ. 2006. № 2. С. 19–26.
- 34. Малышева С.П., Галеев Р.М., Салищев Г.А., Мюлюков Р.Р., Валиахметов *О.Р.* Влияние больших пластических деформаций и рекристаллизационного отжига на плотность титана // ФММ. 1996. Т. 82, № 2. С. 113–117.
- 35. Малышева С.П., Салищев Г.А., Миронов С.Ю., Бецофен С.Я. Рост зерен и эволюция текстуры при отжиге субмикрокристаллического титана, полученного методом интенсивной пластической деформации // ФММ. 2005. Т. 99, № 1. С. 73–79.
- 36. Малышева С.П., Салищев Г.А., Галлев Р.М. и др. Особенности изменения структуры и механических свойств субмикрокристаллического титана при деформации в интервале температур (0,15–0,45) Т<sub>пл</sub> // ФММ. 2003. Т. 95, № 4. С. 98–105.
- 37. Курзина И.А., Козлов Ю.В., Шаркеев Ю.П., Фортуна С.В., Конева Н.А., Божко И.А., Калашников М.П. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионноплазменном воздействии / отв. ред. Н.Н. Коваль. Томск : Изд-во НТЛ, 2008. 342 с.
- 38. Лопатин Н.В., Дьяконов Г.С., Жеребцов С.В., Салищев Г.А. Структура и механические свойства наноструктурного листа ВТ1-0, полученного холодной прокаткой // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Математика. Физика. 2010. Т. 11, № 19. С. 69–77.
- 39. *Миронов С.Ю., Салищев Г.А., Мышляев М.М.* Эволюция структуры в ходе холодной пластической деформации субмикрокристаллического титана // ФММ. 2002. Т. 93, № 4. С. 75–87.
- 40. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В. Влияние холодной пластической деформации на структуру и деформационное поведение субмикрокристаллического титана, полученного методом равноканального углового прессования // ФММ. 2004. Т. 98, № 6. С. 90–97.
- 41. Дударев Е.Ф., Почивалова Г.П., Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Галкина И.Г., Гирсова Н.В., Валиев Р.З. Истинное зернограничное проскальзывание в крупнозернистом и ультрамелкозернистом титане // Известия вузов. Физика. 2004. № 6. С. 39–46.
- 42. Салищев Г.А., Миронов С.Ю. Влияние размера зерна на механические свойства технически чистого титана // Известия высших учебных заведений. Физика. 2001. № 6. С. 28–32.

#### Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы

- 43. Дударев Е.Ф., Кашин О.А., Колобов Ю.Р., Почивалова Г.П., Иванов К.В., Валиев Р.З. Микропластическая деформация поликристаллического и субмикрокристаллического титана при статическом и циклическом нагружении // Известия вузов. Физика. 1998. № 12. С. 20–25.
- 44. Дударев Е.Ф., Бокач Г.П., Грабовецкая Г.П. Структура, неупругие свойства и деформационное поведение ультрамелкозернистого титана // Известия вузов. Физика. 2004. № 9. С. 33–43.
- 45. Кашин О.А., Дударев Е.Ф., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В., Иванов М.Б., Валиев Р.З. Деформационное поведение и разрушение субмикрокристаллического титана при циклическом нагружении // Вестник СамГТУ. Вып. 27. Сер. Физико-математические науки. 2004. С. 130– 135.
- 46. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукареко В.А., Белый А.В., Батаев В.А. Наноструктурированный титан. Применение, структура, свойства // Известия вузов. Черная металлургия. 2012. № 8. С. 60–63.
- 47. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Сагымбаев Е.Е. и др. Структура, механические и электромеханические свойства ультрамелкозернистого титана // Известия вузов. Физика. 2000. № 1. С. 77–85.
- 48. Латыш В.В., Мухаммедов Ф.Ф., Рааб Г.И., Валиев Р.З. Разработка и исследование технологических методов получения нанокристаллического титана для ортопедии и травматологии // Актуальные вопросы ортопедии и травматологии. Уфа, 1997. С. 74–79.
- Kolobov Yu.R., Karlov A.V., Kashin O.A. et al. Development of submicrocrystalline titanium with bioactive coatings for producing of orthopaedics implats // 6<sup>th</sup> World Biomaterials Congress Kamuela. Hawaii, 2000. P. 1224.
- 50. Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В. и др. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 9– 10. С. 80–89.
- 51. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В. Получение, структура и механические свойства объемных наноструктурных композиционных материалов для медицины и техники // Вопросы материаловедения. 2004. № 1 (37). С. 56–63.
- 52. Kolobov Yu.R., Karlov A.V., Sagymbaev E.E., Shashkina G.A., Valiev R.Z. Ceramic Coatings on the High-Strength Titanium as Prospective Material for Orthopaedic Implants // Bioceramics. 2000. Vol. 13. P. 215–218.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 53. Валиев Р.3. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1. С. 208–216.
- 54. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М. : Академкнига, 2007. 398 с.
- 55. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. // Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М. : МИСИС, 2001. 416 с.
- 56. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / под ред. Б.И. Веркина, В.А. Москаленко ; пер. с англ. М. : Металлургия, 1988. 224 с.
- 57. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск : Навука і тэхнша, 1994. 232 с.
- 58. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 278 с.
- 59. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск : Наука, 2001. С. 232.
- 60. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург : УрО РАН, 2003.
- 61. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. 224 с.
- 62. Наноструктурные материалы : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М. : Академия, 2005. 192 с.
- 63. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1. С. 71–81.
- 64. Козлов Э.В., Жданов А.Н., Конева Н.А. Механизмы деформации и механические свойства наноматериалов // Физическая мезомеханика. 2007. Т. 10, № 3. С. 95–103.
- 65. *Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З.* Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М. : Наука, 2002. 438 с.
- 66. *Глезер А.М., Пермякова И.Е.* Нанокристаллы, закаленные из расплава. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. 360 с.
- 67. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. 2000. Vol. 48, № 1. P. 1–29.
- 68. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. І. Особенности структуры. Термодинамика. Фазо-

вые равновесия. Кинетические явления // ФММ. 1999. Т. 88, № 1. С. 50–73.

- 69. Козлов Э.В., Иванов Ю.Ф., Игнатенко Л.Н., Конева Н.А. Масштабная классификация кристаллических тел и ее обоснование // Функционально-механические свойства материалов и их компьютерное моделирование : материалы 29-го Межреспубл. семинара «Актуальные проблемы прочности», 15–18 июня 1993 г. Псков, 1993. С. 90–99.
- Шаркеев Ю.П. Кукареко В.А., Ерошенко А.Ю., Копылов В.И., Братчиков А.Д., Легостаева Е.В., Кононов А.Г., Тиу В.С. Закономерности формирования субмикрокристаллических структур в титане, подвергнутом интенсивному пластическому деформированию по различным схемам // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. Спецвыпуск. С. 129– 132.
- Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д., Легостаева Е.В., Кукареко В.А. Структура и механические свойства наноструктурного титана после дорекристаллизационных отжигов // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. Спецвыпуск. С. 91–94.
- 72. Шаркеев Ю.П., Братчиков А.Д., Колобов Ю.Р., Ерошенко А.Ю., Легостаева Е.В. Наноструктурный титан биомедицинского назначения // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 107–110.
- 73. Колобов Ю.Р., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Легостаева Е.В., Шашкина Г.А., Хлусов И.А., Братчиков А.Д., Ерошенко А.Ю., Поженько Н.С., Шашкин А.Б. Биокомпозиционный материал с высокой совместимостью для травматологии и ортопедии // Деформация и разрушение. 2005. № 4. С. 2–9.
- 74. Шаркеев Ю.П., Данилов В.И., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д., Кукареко В.А., Кашин О.А., Легостаева Е.В. Объемный ультрамелкозернистый титан // Эволюция структуры и свойства металлических материалов / под ред. А.И. Потекаева. Томск : Изд-во НТЛ, 2007. С. 233–250.
- 75. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И., Коробицын Г.П., Данилов В.И. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного abс-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. 2009. Спецвыпуск. № 7. С. 107–112.
- 76. Шаркеев Ю.П., Данилов В.И., Ерошенко А.Ю., Загуменный А.А., Братчиков А.Д., Легостаева Е.В. Особенности структуры и деформационного поведения объемно-наноструктурного титана, полученного при интенсивной пластической деформации // Деформация и разрушение материалов. 2007. № 7. С. 27–31.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 77. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu., Khlusov I.A., Kashin O.A. The Structure and Physical and Mechanical Properties of a Novel Biocomposite Material, Nanostructured Titanium-Calcium-Phosphate Coating // Composite Interfaces. 2009. № 16. P. 535–546.
- 78. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д., Легостаева Е.В., Данилов В.И., Кукареко В.А. Объемный ультрамелкозернистый титан с высокими механическими свойствами для медицинских имплантатов // Нанотехника. 2007. № 3 (11). С. 81–88.
- 79. Sharkeev Yu.P., Kolobov Yu.R., Legostaeva E.V., Shashkina G.A., Bratchikov A.D., Eroshenko A.Yu., Khlusov I.A. The ultrafine-grained titanium – calcium-phosphate coating biocomposite material for medical applications // 7<sup>th</sup> International Symposium INSYCONT'06. Energy and environmental aspects of tribology. 2006. P. 329–339.
- 80. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Shashkina G.A., Khlusov I.A., Bratchikov A.D., Eroshenko A.Yu. The ultrafine-grained titanium calcium-phosphate coating biocomposite material for medical applications // Biomaterialien. 2006. № 7 (3). P. 221.
- Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К. Перспективы применения ультрамелкозернистого титана в стоматологии // Перспективные материалы. 2009. Спецвыпуск. № 7. С. 372–377.
- Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю., Калашников М.П., Шаркеев Ю.П. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // Материаловедение. 2010. № 5. С. 48–54.
- 83. Патент РФ № 2315117 от 20.01.2008 г. Бюл. № 2 // Братчиков А.Д., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Ерошенко А.Ю., Калашников М.П. Способ деформационной обработки материалов и устройство для его осуществления.
- 84. Патент РФ на изобретение № 2418092 от 10.05.2011. Бюл. № 13 // Шаркеев Ю.П., Коробицын Г.П., Толмачев А.И., Ерошенко А.Ю., Белявская О.А. Способ получения титановых заготовок многогранной и круглой формы в наноструктурном состоянии и устройство для деформационной обработки титановых заготовок.
- 85. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Ерошенко А.Ю., Кучина А.С., Белый А.В., Батаев В.А., Смирнов А.И., Веселов С.В. Ионная имплантация как метод повышения циклической долговечности титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях // Перспективные материалы. 2011. Спецвыпуск. № 12. С. 126–132.

#### Глава 1. Биоинертные наноструктурные и ультрамелкозернистые металлы

- 86. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Зинченко В.Ф., Ерошенко А.Ю., Кучина А.С. Повышение циклической долговечности субмикрокристаллического и крупнокристаллического титана при высокоинтенсивной ионной имплантации // Известия вузов. Черная металлургия. 2010. № 8. С. 69–71.
- 87. Иванов Ю.Ф., Пауль А.В., Конева Н.А., Дедов Н.В., Козлов Э.В. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов // Физика металлов и металловедение. 1991. № 7. С. 206–208.
- 88. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М. : Энергоиздат, 1981. 232 с.
- 89. Hernigon Ph., Mathieu G., Poignard A., Manisom O., Filippini P., Demoura A. Oxinium, a new alternative femoral bearing surface option for hip replacement // Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol. 2007. № 17. P. 243– 246.
- 90. Иванова М.С., Пирожкова М.А. Перспективы по практическому применению сплавов циркония в ортопедической стоматологии // Российский стоматологический журнал. 2008. № 3. С. 40–44.
- Mitsuo Niinomi, Masaaki, Junko Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical applications // Acta Biomaterialia. 8 (2012). P. 3888– 3903.
- 92. Sharkeev Y.P., Eroshenko A.Y., Kulyashova K.S., Fortuna S.V., Suvorov K.A., Epple M., Prymak O., Sokolova V., Chernousova S. Microstructure, mechanical and biological properties of Zirconium alloyed with niobium after severe plastic deformation. Mikrostruktur, mechanische und biologische Eigenschaftenvon Niob-legiertem Zirkonium nachintensiverplastischer Verformung // Mat.-wiss.u. Werkstofftech. 2013. Vol. 44, № 2–3. P. 198–204.
- 93. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Данилов В.И., Толмачев А.И., Уваркин П.В., Абзаев Ю.А. Микроструктура и механические свойства наноструктурированных и ультрамелкозернистых титана и циркония, сформированных методом интенсивной пластической деформации // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 10. С. 47–53.

## Глава 2. БИОПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

## 2.1. Основные кальцийфосфатные соединения и гидроксиапатит

Условно все ортофосфаты кальция подразделяются на две категории: низкотемпературные и высокотемпературные. К низкотемпературным ортофосфатам, т.е. синтезированным при невысоких температурах без дополнительной термической обработки, можно отнести моногидрат монокальцийфосфата Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; дигидрат дикальцийфосфата CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; безводный дикальцийфосфат CaHPO<sub>4</sub>; октокальцийфосфат Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>5H<sub>2</sub>O; осажденный апатит кальция Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub> и аморфный кальцийфосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O (n = 3,0-4,5) [1–5]. Характерная особенность этой системы – твёрдая фаза находится в равновесии с раствором более кислым, чем состав твёрдой фазы, поэтому фосфаты кальция частично растворяются с образованием более основных солей и фосфорной кислоты [4].

Из рис. 2.1–2.2 видно, что моногидрат монокальцийфосфат (МКМФ, англ. МСРМ) – наиболее кислый и водорастворимый фосфат кальция, при температуре выше 100°С переходит в безводную форму – монокальцийфосфат (МКФ, англ. МСРА). МКМФ и МКФ имеют самое низкое соотношение Са / P = 0,5 и не считаются биосовместимыми из-за кислотной реакции [1]. Дигидрат дикальцийфосфата (ДКФД, англ. DCPD) и дикальцийфосфат (ДКФ, англ. DCPA) обладает очень ограниченной областью растворимости, а осажденный гидроксиапатит (ОГА, англ. CDHA) практически нерастворим в воде. ДКФД имеет соотношение Са / P = 1,0, а Са / Р для ОГА варьирует в переделах 1,5–1,67. Причиной переменного состава гидроксиапатита считают существование твёрдых растворов и малую скорость превращения метастабильного нерастворимого фосфата кальция в гидроксиапатит [4].



Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

Рис. 2.1. Диаграмма состояния системы CaO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>O при 25°C. Часть *А* рисунка дана крупнее, чем часть *Б*. Часть *Б* основана на точных данных, а часть *А* является только приближенной [3]



Рис. 2.2. Растворимость низкотемпературных ортофосфатов кальция [6, 7]

ДКФД и ОГА наиболее близки к естественной костной ткани и могут найти практическое применение. Октокальциевый фосфат (ОКФ, англ. ОСР, Са / Р = 1,33) является предшественником кристаллизации костной ткани и промежуточной фазой при синтезе ОГА. Аморфный фосфат кальция (АФК, англ. АСР Са / Р = 1,0) нестабилен, имеет высокую скорость растворения и в водной среде переходит в кальцийдефицитный ОГА.

К основным высокотемпературным ортофосфатам можно отнести следующие: монокальциевый фосфат  $Ca(H_2PO_4)$ ,  $\alpha$ -три-кальцийфосфат  $\alpha$ - $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $\beta$ -трикальцийфосфат  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ , гидроксиапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , тетракальцийфосфат  $Ca_4(PO_4)_2O$ .

β-трикальцийфосфат (β-ТКФ, англ. β-ТСР, Са / P = 1,5) является «истинным ортофосфатом кальция»; не может выпадать в осадок из водного раствора, а получается только при высокотемпературном отжиге выше 800°С. Выше температуры 1 125°С он превращается в α-трикальцийфосфат (α-ТКФ, англ. α-ТСР). β-ТКФ обладает биосовместимостью и находит применение для замены костной ткани как в чистой форме, так и в сочетании с ГА. В то время как  $\alpha$ -ТКФ не встречается в биологических кальцийфосфатах и находит применение лишь в костных цементах.

Гидроксиапатит (ГА, Са / P = 1,67) является самым стабильным и нерастворимым фосфатом кальция. В настоящее время известно большое количество способов получения ГА, основные из которых будут рассмотрены в гл. 3. ГА относится к классу биологически активных материалов, имеет сходную структуру с костной тканью и активно применяется в качестве материала в травматологии и ортопедии [8].



Рис. 2.3. Зависимости растворимости ортофосфатов от рН [7]

Тетракальцийфосфат (ТеКФ, англ. ТТСР, Са / Р = 2,0) получается только при температуре выше 1 300°С; нестабилен в воде, наступает гидролиз ГА и гидроксида кальция. ТеКФ не встречается в биологических кальцийфосфатах, в медицине применяется в качестве костных цементов.

Растворимость фосфатов кальция в целом зависит от значений pH среды (рис. 2.3), и при нормальных физиологических условиях (pH = 7) растворимость снижается в следующем порядке:  $MK\Phi M > \alpha$ - $TK\Phi > TeK\Phi > ДK\Phi Д > ДK\Phi > OK\Phi > \beta$ - $TK\Phi$ > $\Gamma A$ .

Таким образом, несмотря на значительное количество ортофосфатов кальция, кристаллизующихся в системе CaO –  $P_2O_5$ , широкое применение в медицине в качестве замены костной ткани находят лишь два из них: β-ТКФ и ГА, как самые стабильные, имеющие низкую растворимость и высокое соотношение Ca / P.

## 2.2. Методы формирования биопокрытий

При выборе метода формирования покрытия на имплантате необходимо учитывать область его применения. Для реконструктивной хирургии представляют интерес кальцийфосфатные покрытия, повышающие прочность сцепления имплантатов с костной тканью, усиливающие их способность к остеоинтеграции. Для стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и травматологии представляют интерес биопокрытия, повышающие прочность крепления имплантатов к костной ткани. При этом покрытия должны быть устойчивыми в биологической среде, иметь высокую адгезионную прочность с материалом основы. Потребность практической медицины в биосовместимых покрытиях может быть удовлетворена наличием большой номенклатуры покрытий различной толщины, пористости, адгезионных и других свойств. Эта проблема может быть решена применением различных методов формирования покрытий, таких как плазменное напыление [9–15], электрофорез [16–17], золь-гель, или шликерный метод [18–20], биомиметический метод [21–23], метод распылительной сушки [24],

магнетронное распыление и ВЧ-магнетронное распыление [25–29], а также метод детонационно-газового напыления [30–34] и метод микродугового оксидирования [35–40] и др.

Метод плазменного напыления является одним из широкоиспользуемых для формирования биопокрытий, в том числе из ГА [41]. Процесс нанесения плазменного покрытия состоит из подачи материала для покрытия (в виде порошка с определёнными размерами частиц) с помощью специального устройства в струю плазмы, образованную путем ионизации потока инертного газа электрической дугой, который нагревается в струе до плавления, ускоряется и переносится к покрываемой металлической подложке. При контакте с поверхностью подложки частицы деформируются, растекаются и кристаллизуются, образуя чаще всего агломераты. Оседая и кристаллизуясь послойно, частицы формируют покрытие, свойства которого определяются теплофизическими, химическими и механическими свойствами материала частиц, дистанцией напыления, током дуги, скоростью частиц, составом окружающей атмосферы и родом плазмообразующего и транспортирующего газов [42]. С помощью этого метода можно получить покрытия толщиной до 100 мкм.

Ещё одним способом нанесения кальцийфосфатных покрытий является электрофорез. Этим методом получают покрытия, толщина которых может достигать 2 мм. Электрофорез основан на осаждении электрически заряженных частиц ГА через жидкость или другую среду и пригоден для покрытия объектов сложной формы. Однако низкая энергия частиц и комнатная температура приводят к образованию покрытий ГА с асимметричной пористостью и неоднородностью. Покрытия, полученные этим методом, часто наносятся с дефектами, в частности с трещинами, и процесс требует больших температур спекания в течение продолжительного времени, что может вызвать изменение структуры и свойств титановой подложки, а также фазового состава покрытия. Также данные покрытия характеризуются слабой адгезией к титановой подложке и возможностью осаждения примесей из раствора [16]. Кальцийфосфатные покрытия, полученные *шликерным* или *золь-гель методами*, также находят применение. Это относительно недорогие методы, так как они не требуют дорогостоящего оборудования, а также аппаратуры для фильтрации, промывки и сушки. Данные методы основаны на приготовлении суспензии исходного материала покрытия, обработке металлической поверхности в полученной суспензии без наложения электрического или магнитного полей и последующем спекании при температуре, соответствующей кристаллизации вещества дисперсной фазы. При использовании в качестве дисперсной фазы ГА, а дисперсионной среды – воды, можно получить плотное кальцийфосфатное покрытие толщиной 200–300 мкм [18].

Для получения кальцийфосфатных покрытий всё чаще используют биомиметические методы, наиболее приближенные к естественному формированию покрытия. Осаждение биологическисовместимых покрытий на титановую подложку проводят из жидкости, моделирующей межтканевые жидкости организма человека – раствора SBF (Simulated Body Fluid), – в которой растворяют ГА. Перед помещением в SBF раствор титановую подложку предварительно обрабатывают щёлочью (NaOH) для образования на поверхности титаната натрия, который способствует более полному осаждению апатита из SBF раствора [21, 22].

Для получения кальцийфосфатного покрытия можно также использовать *метод распылительной сушки* [24]. Сущность метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведённая посредством ультразвукового распылителя в аэрозоль с размерами частиц до 0,8 мкм, переносится газом-носителем в горячую камеру, где происходит мгновенное разложение частиц. Смешение компонентов в растворе на атомном уровне позволяет практически мгновенно получить гомогенный продукт, избежав процессов повторного помола и обжига.

Метод магнетронного распыления также используют для получения биосовместимых покрытий [25, 26]. Данный метод представляет собой разновидность метода катодного распыления, при котором у поверхности распыляемого катода (мишени) при помощи скрещенных магнитного и электрического полей формируется слой плазмы высокой плотности. Благодаря этому значительно возрастают плотность тока и скорость ионного распыления. Магнетронный метод позволяет получать покрытия из диэлектриков (в том числе из ГА) без нарушения стехиометрии или исходного соотношения компонентов распыляемой мишени. Данный метод позволяет наносить однородные покрытия, но встречает трудности при нанесении на подложки сложной формы. Одной из разновидностей магнетронного метода является *метод ВЧ-магнетронного распыления*, который позволяет получать сверхтонкие (толщиной до 5 мкм), плотные, биосовместимые, в сочетании с высокой адгезионной прочностью кальцийфосфатные покрытия. Способом создания покрытий является нанесение покрытий ионно-плазменным распылением материала катода, выполненного из ГА необходимого химического состава по керамической технологии [27–39].

В последние годы для нагрева и ускорения наносимых порошковых материалов все шире применяются импульсные источники энергии, в частности энергии взрыва смесей горючих газов с окислителями. Метод, использующий эту энергию, получил название *детонационно-газового напыления* (ДГН) [32–34]. Сущность заключается в напылении на поверхность подложки порошкообразного материала, возникающего в результате направленного взрыва газовой смеси (более подробно будет описан в § 2.4). Метод ДГН имеет хорошие перспективы использования в медицине, прежде всего, из-за идентичности фазового состава напыляемого материала и получаемого покрытия.

Метод микродугового оксидирования (МДО) в водных растворах электролитов как метод нанесения биоактивных кальцийфосфатных покрытий на поверхность титана в последнее десятилетие получил широкое распространение. Формирование покрытия в микродуговом разряде связано с протеканием высокотемпературных химических процессов в зоне локальных микроплазменных и микродуговых разрядов под воздействием внешнего источника высокого напряжения и происходит за счет окисления основного материала, а также за счет переноса в покрытие ультрадисперсной фазы, находящейся в электролите (более подробно будет описан в § 2.4). Покрытия, полученные данным методом, обладают хорошим спектром физико-химических свойств, а именно высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью, твердостью и химической устойчивостью в агрессивных средах [35–38].

# 2.3. Метод микродугового оксидирования для нанесения кальцийфосфатных покрытий

Метод микродугового оксидирования в водных растворах электролитов, известный также как анодно-искровое осаждение, микроплазменное оксидирование или плазменно-электроли-тическое оксидирование (ПЭО) [35–38], в последнее десятилетие получил широкое распространение как метод нанесения биоактивных кальцийфосфатных покрытий, прежде всего, на титан [43–49].

Метод МДО был разработан в начале 1970-х гг. и широко используется в настоящее время для нанесения защитных и упрочняющих покрытий на титане, алюминии и их сплавах [50–53]. Пионерами МДО для нанесения защитных и упрочняющих покрытий являются коллективы из ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) [50, 51], ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) [52, 53], МАТИ (г. Москва) [36, 37, 54]. Особенно много публикаций и авторских свидетельств в конце 1980-х гг. появилось в нашей стране, однако часто работы носили исследовательско-прикладной характер.

В середине 1990-х гг. метод МДО начал использоваться для формирования оксидных и кальцийфосфатных биопокрытий на поверхности титана, и в настоящее время уже используется для нанесения кальцийфосфатных покрытий на медицинские имплантаты различного назначения. Лидерами в разработке технологии нанесения кальцийфосфатных покрытий на медицинские имплантаты являются коллективы ТПУ, ИФПМ СО РАН (г. Томск) [35, 43–46, 48, 55–63]. Однако в настоящее время не существует единой терминологии, не говоря о том, что недостаточно четко освещены теоретические разработки по механизмам формирования покрытий в процессе МДО, в том числе и кальцийфосфатных. В целом количество работ продолжает расти, опубликован ряд монографий по данной проблематике [35–38], что говорит об активном развитии метода.

## 2.3.1. Основные представления о механизме процесса микродугового оксидирования

В настоящее время нет общепринятых теорий и механизмов процессов МДО. Существует много различных представлений о механизме росте оксидной пленки при анодировании, о стадиях развития микроразрядов при МДО, о пробое диэлектрической пленки и т.д., основные из которых будут рассмотрены ниже. Необходимо также отметить: поскольку развитие метода МДО началось с разработки защитных упрочняющих покрытий на алюминий, то и развитие основных модельных представлений связано с оксидированием, в первую очередь, алюминия.

Общим признаком в области исследований МДО является свечение или *микроэлектрический разряд* при электрохимических процессах на поверхности электродов, погруженных в электролит.

По определению Г.А. Маркова [50, 51, 63, 64], процессы микродуговой и дуговой обработки можно рассматривать как совокупность различных явлений, общим признаком которых является наличие высокотемпературных химических превращений и транспорта вещества в дуге, электрического разряда между электродами с ионной или электронной проводимостью. МДО включает в себя обычный электролиз, транспорт вещества электролита в электрический разряд из раствора, высокотемпературные химические реакции в электрическом разряде и близлежащих зонах с участием или без участия вещества электродов, что приводит к выделению на их поверхности твердых или газообразных продуктов.

Процесс МДО, обладающий достаточно сложным механизмом, можно условно разбить на несколько стадий, протекающих последовательно или параллельно [36, 37]:

1) химическое взаимодействие материала-основы и формирующегося покрытия с электролитом;

 электрохимические процессы, происходящие до и после зажигания электрического разряда на участках обрабатываемой поверхности в местах, где электрического разряда в данный момент нет (анодирование в водных растворах электролитов, электролиз);

3) собственно микродуговое оксидирование, включающее в себя короткие начальные этапы люминесценции и искрения; основной этап горения микродуговых разрядов (МДР);

4) переход микродугового разряда в дуговой после формирования покрытия определенной толщины.

На стадии обычного анодирования электролит контактирует с естественной (воздушной) оксидной пленкой и идут процессы анодирования в водных растворах электролитов, что сопровождается ростом толщины пленки, в первую очередь барьерного слоя, механизм формирования которого будет рассмотрен ниже. При определенной толщине пленки возникают искровые разряды с одновременным протеканием двух процессов: электрохимического окисления и разрыхления искрами формирующегося покрытия. При малой толщине пленки, из-за большого теплоотвода, наблюдается только искровой разряд, который при росте толщины пленки (для алюминия ~2 мкм) переходит в микродуговой. Микродуговой разряд для каждой конкретной комбинации металла основы и электролита существует в определенной области напряжений и плотностей тока, выше которых он скачком или постепенно переходит в дуговой разряд, при этом уменьшается число видимых разрядов, увеличивается их яркость, меняется характер их перемещения по поверхности. Граничным значением перехода МДР в дуговой условно был принят ток единичного разряда величиной 30 мА (полный диапазон 1-30 мА). Анодные МДР горят между поверхностью оксидной пленки и электролитом, разогревая при этом пленку в анодном пятне до 1 000-2 000°C, в это время температура металла под пятном на глубине 5 мкм от границы раздела составляет от 300 до 500°С. Образующаяся система «металл – оксид – разряд – электролит» имеет ионную проводимость, и ток при

МДО идет практически только через эти разрядные каналы. При переходе микродугового разряда в дуговой его температура возрастает до порядка 5 000°С, а ток единичного разряда увеличивается в 2–2,5 раза и находится в пределах 30–600 мА. Их мощности уже хватает для плавления покрытия (вплоть до металла основы), эти разряды горят то на поверхности покрытия, то на поверхности металла, причем кратер дугового разряда обычно успевает заполниться расплавленным материалом покрытия до кристаллизации, хотя по достижении определенного напряжения начинается необратимое разрушение покрытия.

При анодировании в искровом или микродуговом разряде падение напряжения от катода до любой точки, отстоящей от анода более, чем на 0,5 мм, не превышает 5 В, и все падение напряжения сосредоточивается в узкой полумиллиметровой области между анодом и так называемым квазикатодом – фазовой границей «электролит – парогазовая прослойка» (рис. 2.4). Создается большая (как минимум 10 000 В/см) напряженность электрического поля), которая после соответствующих ионизационных явлений вызывает разряд, ускорение анионов, ионную бомбардировку, мультипликацию носителей ударной ионизации и т.п.



Рис. 2.4. Напряженность электрического поля между анодом (А) и катодом (К) [36, 37]

Разряд при МДО помимо плазмохимического синтеза в поровых каналах оказывает весьма значительное термическое и гидродинамическое воздействие на электрод, формирующийся оксидный слой покрытия и на металлическую основу. Плазмохимическое воздействие разрядов выражается в образовании радикалов, нестабильных ионов, возбужденных молекул и повышении колебательной температуры, что приводит к «размораживанию» лимитирующих стадий в цепи химических реакций и росту их констант. При этом становится возможным синтез различных оксидов и их соединений на ряде металлов. Свою роль играет и гидродинамическое воздействие, которое является результатом кавитации вследствие резкого повышения температуры и давления в микропорах при зажигании в них разряда (такие «микровзрывы» могут приводить к растрескиванию покрытия). Самым существенным авторы [36, 37] называют термическое воздействие: термолиз химических соединений, увеличение степени гидролиза компонентов электролита с возможной последующей термической дегидротацией его продуктов, оплавление и переплав материала покрытия и его основы, перераспределение элементного состава, фазообразование (образование шпинелей и т.д. из окислов металла основы и элементов электролита, полиморфные фазовые превращения), а также структурообразование (рекристаллизация, фазовая перекристаллизация и т.д.).

микродугового оксидирования В основе лежит процесс анодного окисления металлов. В настоящее время однозначно установлено, что анодные оксидные пленки (АОП) на алюминии и других вентильных металлах, формируемые в умеренно растворяющих оксид электролитах, состоят из двух слоев: так называемого барьерного – тонкого плотного беспористого слоя, непосредственно прилегающего к металлу, и наружного пористого слоя.

В настоящее время нет общепринятого механизма роста АОП, однако наибольшее признание получили физико-геометрическая, коллоидно-электрохимическая и плазменная модели.

Согласно самой наглядной физико-геометрической модели Келлера, в первые секунды анодирования на металле образуется

барьерный слой, сначала формирующийся в активных центрах на поверхности металла. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки, срастающиеся затем в сплошной барьерный слой. При соприкосновении с шестью окружающими ячейками образуется форма гексагональной призмы с полусферой в основании. Под влиянием локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры (в центре ячеек), число которых обратно пропорционально напряжению. В поре толщина барьерного слоя уменьшается и, как следствие, увеличивается напряженность электрического поля, при этом возрастает плотность ионного тока вместе со скоростью оксидирования. Однако поскольку растет и температура в поровом канале, способствующая вытравливанию поры, наступает динамическое равновесие, и толщина барьерного слоя остается практически неизменной.

Схема идеальной структуры пористой АОП, отвечающая представлениям физико-геометрической модели, показана на рис. 2.5.



Рис 2.5. Схема идеальной структуры пористой АОП (ячейки Келлера) [36, 37]

Основные положения физико-геометрической модели:

 пористая АОП – это плотноупакованные оксидные ячейки в форме гексагональных призм;

- ячейки ориентированы нормально к поверхности металла;

 в центре каждой ячейки находится одна пора – канал, диаметр которого определяется природой электролита и составом сплава (на рис. 2.5 – 33 нм);

– основанием ячеек служит беспористый барьерный слой сплава (на рис. 2.5 – 0,143 мкм), также имеющий ячеистую структуру, причем размеры ячеек совпадают;

– формирование ячеек начинается с образования барьерного слоя, который затем переходит в пористый слой. В процессе анодирования поры удлиняются, так как дно пор – наружная поверхность барьерного слоя – подтравливается электролитом.

Коллоидно-электрохимическая (полимерная) теория Богоявленского рассматривает АОП как коллоидные образования. По этой теории образование пор не является необходимым условием роста пленок, а скорее его следствием, а анодный оксид представляет собой ориентированный электрическим полем гель оксида металла коллоидно-полимерной природы на базе бемитногидраргил-литных цепей (AlOOH – Al(OH)<sub>3</sub>). Сначала на активных центрах анода возникают мельчайшие частицы (мононы) - зародыши будущих мицелл. Мононы растут, достраиваются, превращаясь в полионы – волокнистые палочкообразные мицеллы коллоидной степени дисперсности, образующие скелет геля оксида алюминия. В него внедряются анионы электролита, теряя частично при этом свою гидратную оболочку. Адсорбция анионов и воды, осуществляемая благодаря их доставке по межмицеллярным порам, обусловливает отрицательный заряд монон и мицелл, заставляя их плотно прижиматься к аноду и сращиваться с металлом, препятствуя слиянию мицелл в беспористый слой. Размеры ячеек Келлера близки к размерам мицелл геля Al(OH)<sub>3</sub>. Структура анодного оксида, формирующегося в соответствии с данной моделью, представлена на рис. 2.6 [36, 37]. Субмикропоры и микропоры образуют межмононные и межмицеллярные пространства. Мицеллы

#### Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

могут скручиваться так, что пористый слой напоминает сноповидные образования, субволокна которых диаметром 20–50 нм построены из цепеобразно расположенных моно- и тригидратов оксида алюминия аморфной структуры, в которую внедрены электролитные группы (структурные анионы), участвующие в процессе образования АОП и определяющие некоторые свойства анодных оксидов. В целом, с точки зрения коллоидно-мицеллярной теории, анодная оксидная пленка на алюминии состоит в основном из частиц гидроксидов алюминия коллоидной степени дисперсности, образующих неорганический полимер.



Рис. 2.6. Структура АОП согласно коллоидно-электрохимической теории Богоявленского [36, 37]

Плазменная теория окисления отвечает на ряд вопросов, связанных со свечением алюминия при анодной поляризации. Согласно данной теории барьерный слой постоянного типа не существует – он полимеризуется лишь в момент отключения тока из непосредственно примыкающего к аноду очень тонкого слоя холодной двумерной плазмы, находящейся в состоянии непрерывного бурления и обновления. Схема процесса представлена на рис. 2.7 [36, 37] и состоит из трех стадий. I стадия (на аноде): – ионизация Al на аноде  $Al \rightarrow Al^{3+}_{aq} + 3e;$ – образование ядра оксида  $2Al^{3+}_{aq} + 6OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O;$ – полимеризация ядер  $nAl_2O_3 \rightarrow [Al_2O_3]_n.$ II стадия (на аноде): – частичная гидратация оксида  $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3;$  $Al_2O_3 + Al(OH)_3 \rightarrow 3HAlO_2$  (входит в ядро вместе с  $Al_2O_3$ ).

III стадия (после включения тока):

- полимеризация барьерного слоя;

 адсорбированные на частицах анионы препятствуют их слиянию в сплошной слой.



Рис. 2.7. Схема, иллюстрирующая плазменную модель анодирования [36, 37]

В пользу данной теории говорит ряд фактов:

– люминесцентное свечение (разного цвета) по виду зависимости «яркость – напряжение», по наличию напряжения зажигания, по спектру токовых шумов и по непрерывному спектру свечения соответствует плазме тлеющего разряда высокого давления, которое объясняет трещинообразование в АОП;

 присутствие плазмы объясняет быструю полимеризацию фазового оксида, неоднородность параметров анодного оксида по толщине (уплотнение у металла), ориентацию полионов нормально к поверхности металла;

 – добавки в электролит, делающие оксид непрозрачным, гасят свечение, как если бы оно происходило под оксидной пленкой.

Авторы [65] рассматривают формирование диэлектрического слоя на поверхности металла, сравнивают его с «парогазовой рубашкой», т.е. покрытием с парогазовой фазой в порах (ПГФП) и предлагают следующую схему (рис. 2.8), иллюстрирующую стадийность процессов, протекающих после микроплазменного пробоя диэлектрического покрытия.

Основные положения модели роста покрытия следующие:

1. В анодный полупериод протекания тока разряды возникают после образования сплошного диэлектрического слоя, т.е. покрытия с парогазовой фазой в порах. ПГФП образуется в результате выделения кислорода [66]:

 $4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4e$ 

и последующего парообразования вследствие тепловыделения.

При проведении процесса МДО с использованием переменного тока в конце анодного полупериода pH электролита в порах существенно уменьшается благодаря анодным реакциям

$$Me^{+}mH_2O \rightarrow Me^{n^+} \cdot mH_2O + ne,$$
$$Me^{n^+} \cdot mH_2O + nOH^- \rightarrow Me(OH)_n + mH_2O.$$

В катодный период, вследствие интенсивного выделения водорода и перемешивания электролита, происходит отвод тепла – отсутствует ПГФП, а следовательно, не образуется диэлектрический слой. Это является одной из основных причин самопроизвольного перехода от симметричной к асимметричной форме напряжения, при которой отсутствуют микроплазменные пробои в катодный полупериод протекания переменного тока, в том числе и при одинаковом количестве электричества, проходящего между электродами в катодный и анодный полупериоды [67].



Рис. 2.8. Стадийность процессов, протекающих после микроплазменного пробоя диэлектрического покрытия: *а* – микроплазменный пробой; *б* – зона высокотемпературного окисления; *в* – фрагмент локального участка покрытия, сформированного после микроплазменного пробоя; **(D**− зона термического влияния; **(D**− расплавленная металлическая основа [65]

2. Рост покрытия происходит в основном в каналах микроразрядов и на близлежащих участках покрытия, так как в этих каналах протекают плазмохимические реакции, выделяется значительная энергия и повышается давление, что приводит к выносу вещества, имеющего высокую температуру, на поверхность покрытия.

3. Скорость роста покрытия на поверхности зависит от энергии, выделяемой в канале микроразряда, и от поверхностной плотности микроразрядов.

4. Уменьшение тока при проведении процесса МДО в режиме падающей мощности [67] или при стабилизированном анодном напряжении не приводит автоматически к уменьшению энергии, выделяемой в каналах разряда, вследствие еще более значительного уменьшения плотности микроплазменных разрядов в определенных интервалах протекания этого процесса.

5. Энергия, выделяемая в каналах микроплазменного разряда, их плотность, а следовательно, и скорость роста покрытия тем больше, чем больше разница между стабилизированным анодным напряжением и напряжением пробоя слабых мест диэлектрического покрытия, т.е. чем меньше электрическая прочность слабых мест у этого покрытия.

6. Перемещение микроплазменных разрядов по поверхности электрода и осцилляция напряжения в анодный полупериод протекания тока происходят вследствие того, что высокое напряжение пробоя газового и парогазового слоев, сформировавшихся над выброшенной плазмой, выше, чем напряжение пробоя покрытия, сформированного на нем парогазового слоя или ПГФП.

7. Рост покрытия происходит вследствие:

7.1) интенсивного экзотермического окисления металлического материала на некотором расстоянии от дна канала разряда и на близлежащих его участках под расплавленным, высокотемпературным оксидно-керамическим слоем, т.е. в зоне термического воздействия плазмы. Попадание окислителей на ювенильную металлическую поверхность на дне поры приводит (вследствие высокой экзотермичности реакции окисления металлических компонентов сплава) к испарению металлов и оксидов и поддержанию высокой температуры в канале разряда и в зоне термического воздействия. Это является одной из основных причин того, что: а) время жизни микроразряда по крайней мере на два порядка больше, чем оно должно быть в случаях обычной электронной лавины [68]; б) внутренние слои покрытия на алюминиевых сплавах преимущественно состоят из  $\alpha$ -фазы, так как являются зоной интенсивного экзотермического взаимодействия сублимируемых атомов металла и окислителей и более медленного отвода тепла в металлическую основу и электролит;

7.2) втягивания в каналы разряда составляющих электролита, покрытия и сплава, прошедших плазмохимическое и последующее термохимическое преобразование;

7.3) термического преобразования и затвердевания соответствующих составляющих компонентов плазмы, вынесенной из канала микроразряда и провзаимодействовавшей с электролитом на прилегающих к этим каналам участкам покрытия. Последовательность процессов, протекающих после микроплазменного пробоя, представлена на рис. 2.8.

8. Механизмы роста покрытий не зависят ни от физической природы микроплазменных пробоев и локальных мест, где они реализуются, ни от геометрической формы плазмы, вынесенной на поверхность покрытий.

9. Электрическая прочность покрытия и парогазовой фазы зависит от состава электролита [69–75].

10. Перемещающиеся микроплазменные разряды возникают на участках поверхности электрода, где достаточно большая плотность тока.

11. Микродуговое оксидирование анодированных поверхностей металлов и сплавов состоит из нескольких макростадий, которые сменяют друг друга по мере протекания процесса. На первой стадии относительно тонкое покрытие на металлической поверхности может расти вследствие первичного зарождения микроплазменных разрядов на «слабых» местах: а) самого покрытия; б) парогазового слоя, сформированного на покрытии, с дальнейшим пробоем последнего; в) ПГФП; г) одновременно ПГФП и покрытия или парогазового слоя с последующим пробоем покрытия.

Возможность первоначальных микроплазменных пробоев тех или иных «слабых» мест в первую очередь зависит от толщины, а затем количества и распределения пор, их конфигурации, концентрации, природы и распределения легирующих элементов, структурных дефектов в анодной пленке, а следовательно, является функцией состава и структуры сплава, электролита, электрических режимов проведения процесса МДО, температуры. На начальном этапе процесса МДО, вероятно, реализуются микроплазменные пробои покрытия или парогазового слоя с дальнейшим диэлектрическим и тепловым пробоем покрытия. Однако с его ростом увеличивается напряжение пробоя покрытия и возрастает вероятность пробоев ПГФП. Переход процесса МДО при стабилизированном анодном напряжении на последнюю стадию связан с такой толщиной покрытия, а следовательно, и протяженностью ПГФП, что заданное напряжение в анодный полупериод протекания тока ( $U_4$ ) становится соизмеримо с напряжением их пробоя (U<sub>пр</sub>).

12. Дуговой режим, при котором имеются крупные «вулканообразные» сквозные поры в покрытии, доходящие до металлической поверхности, связан с высокой энергией, выделяемой в канале разрядов и приводящей к выбросу плазмы в электролит на достаточно большое расстояние от поверхности покрытия.

Авторы работы [68] выделяют три категории пробоев. Согласно первой теории, микроразряд появляется в результате пробоя оксидной барьерной плёнки в высоком электрическом поле (рис. 2.9, *a*). Развитие пробоя происходит на лигирующих примесях и структурных дефектах поверхности. Начальным условием пробоя является рост поляризующего напряжения, пропорциональный толщине плёнки, чтобы поддерживать достаточно высокое электрическое поле.





Рис. 2.9. Модели пробоя оксидной плёнки: *а* – на примесях и дефектах; *б* – в порах; *в* – по аналогии с тлеющим разрядом [68]

Согласно другой теории, каждый микроразряд происходит в газовом пузырьке, который образуется в микропоре оксидной плёнки (рис. 2.9,  $\delta$ ). Предполагают, что образование газовой фазы в поре вызвано инициирующим пробоем барьерного слоя на дне микропоры.

Существует также альтернативная теория пробоя, согласно которой он развивается по аналогии с тлеющим разрядом (рис. 2.9, *в*). В случае с алюминиевым анодом роль паровой оболочки играют газовые пузыри, сопровождающие процесс анодирования, при этом кажется, что это отдельные микроразряды.

В работе [36] также рассматривается описание анодных микроразрядов как тлеющих (рис. 2.10).

В режиме «максимальных напряжений» анодные микроразряды представляют собой стадии квазистационарного тлеющего разряда в парогазовых пузырьках со средним катодным падением
410 ± 20 В. Среднее время жизни таких разрядов ~ 0,1–1 мс, средний оптический радиус светящейся зоны одиночного микроразряда (1,5–9) ·  $10^{-2}$  см, средний электрический радиус по зондовым измерениям (1–7) ·  $10^{-2}$  см в зависимости от напряжения, состава электролита, его электропроводности и других внешних условий. За время своей жизни по мере теплового расширения газового пузырька индивидуальный микроразряд последовательно проходят четыре основные стадии развития.



Рис. 2.10. Стадии развития микроразряда: 1 – металлический анод; 2 – оксидный слой с порой; 3 – электролит; 4 – область катодного падения потенциала (катодный слой разряда); 5 – область отрицательного тлеющего свечения; 6 – область положительного столба [36]

Таким образом, рассмотренные основные теоретические представления процессов позволяют сделать вывод о том, что МДО –

сложный процесс, характеристики которого зависят как от *внеш*них (компонентный состав, концентрация, pH и температура электролита; режим МДО: полярность, частота, скважность, амплитуда и форма импульсов напряжения и тока, их соотношение; время обработки и т.д.), так и от *внутренних факторов* (состав сплава, его термообработка, шероховатость, пористость оксидируемого материала и т.д.). Эти факторы определяют толщину покрытий, их состав, структуру, плотность и пористость, микротвердость, прочность сцепления с основой, износо- и коррозионную стойкость, электро- и теплопроводность, пробойное напряжение и другие свойства. Анализ влияния внешних и внутренних факторов на формирование покрытия при МДО и его свойства позволяет прийти к выводу, что решающее влияние оказывают состав электролита, электрические и временные параметры режима МДО и состав оксидируемого материла.

### 2.3.2. Реализация метода микродугового оксидирования для формирования кальцийфосфатных покрытий на титане

В 1990-х гг. началось развитие метода МДО с целью получения биопокрытий на титане и его сплавов. Пионерами в этом направлении являются томские коллективы из ТПУ, ИФПМ СО РАН, ЗАО «Биотехника». В работах [55, 56] был предложен способ микродугового формирования покрытий на титане и его сплавах из электролитов, представляющих собой 5–20%-ные растворы фосфорной кислоты с добавлением суспензии ГА дисперсностью менее 100 мкм. Было предложено использовать эти способы для формирования покрытий на изделиях, применяемых в травматологии и ортопедии. В развитие предложенного способа в работе [57] рассмотрен комбинированный метод, состоящий из двух этапов: первый – микродуговое оксидирование титана в предложенном электролите, второй – окунание изделия с оксидированной поверхностью в биологическое стекло с добавлением ГА и последующая сушка и отжиг изделия при температуре до 800°С.

В этом направлении активно работал А.И. Мамаев и соавт. [58, 59, 66, 69, 71, 73–74], основные достижения исследования отражены в монографии [35]. Так, для формирования биокерамических покрытий из титановых сплавов с помощью метода МДО было предложено несколько способов модифицирования поверхности. Электролиты для получения биопокрытий представляли собой сложную смесь соединений боратов, гидрофосфатов и фторидов щелочных металлов с добавлением дисперсных фаз ГА или ортофосфата кальция в количестве не более 20 г/л. Другие электролиты включали гидрокарбонаты или гидроксиды щелочных металлов с добавлением до 20 г/л ГА или ортофосфата кальция. Авторами показано, что использование карбонатных электролитов приводит к формированию биокерамического покрытия с пористостью 20-25% и размером пор в интервале 0,1-2 мкм. Для покрытий, полученных в фосфатных электролитах, пористость варьируется от 1 до 18%, размер пор 0,1-1 мкм.

В ИФПМ СО РАН [61] был предложен способ формирования кальцийфосфатных биопокрытий на титане и его сплавах, заключающийся в проведении МДО в электролитах на основе 15–20%-ного раствора ортофосфорной кислоты с добавлением ГА и карбоната кальция. Показано, что использование указанного электролита позволяет получить кальцийфосфатные покрытия на титане, имеющие квазиаморфную структуру, шероховатость в интервале 2–5 мкм, адгезионную прочность покрытия к подложке 20–25 МПа, соотношение Са / Р до 0,7 [62].

Необходимо отметить, что при введении порошка ГА в качестве компонента электролита в Томске используют биологический гидроксиапатит (БГА), получаемый из костей крупного рогатого скота путём высокотемпературного отжига, измельчения, обработки 0,1 Н раствором соляной кислоты и отмывке дистиллированной водой [76]. Хотя БГА наиболее приближен к свойствам минеральной компоненты костной ткани, он имеет некоторые недостатки, основными из которых являются риск передачи инфекций и потенциальная иммуногенность из-за чужеродного материала [2], а также содержание тяжёлых металлов, которым свойственно накапливание в костях животного в течение жизни. Существуют два пути замены такого ГА: первый – использование электролитов, позволяющих сформировать ГА в процессе микродугового оксидирования, второй – получение и использование синтезированного гидроксиапатита (СГА), обладающего всеми свойствами биологического, но не имеющего его недостатков.

В настоящее время в ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) разработан новый подход к нанесению биопокрытий на титан и его сплавы методом МДО [49]. Вместо электролитов, в состав которых входит ГА, были предложены электролиты, представляющие собой истинные растворы, содержащие растворимые комплексные соединения кальция и полифосфаты щелочных металлов. Использование таких электролитов обеспечивает стабильное формирование β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в покрытии и увеличивает соотношение Ca / P до 1,1–1,6 (более подробно изложено в гл. 3).

Коллективом авторов [47, 77] ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) продемонстрирована возможность формирования на поверхности титана поверхностных слоев, содержащих ГА. В качестве компонентов электролита предложены цитрат кальция  $Ca_3(C_6H_5O_7) \cdot 4H_2O$ , ацетат кальция  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  и фосфат натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ . Такой состав электролитов позволяет получить в составе покрытия фосфата кальция  $\beta$ -ТКФ и ГА. Причём авторы подчёркивают, что формирование фосфата кальция в покрытии позволяет увеличить биологическую активность и остеоиндуктивные свойства поверхностного слоя, так как низкая растворимость ГА служит причиной того, что костные клетки медленно усваивают входящий в его состав кальций и фосфор и кость медленно врастает в имплантат. Соотношение Ca / P в таких покрытиях составляет 1,25–1,40, что близко к соотношению этих составляющих в костной ткани (более подробно см. в гл. 3).

Коллектив авторов [78] из БелГУ (г. Белогород) предложил способ получения электролита, содержащего мелкодисперсный коллоидный высокочистый ГА, который может быть использован для нанесения медицинских биоактивных покрытий на имплантаты, применяемые в ортопедии и протезировании. Способ включает синтез коллоидного раствора наноразмерного ГА добавлением при постоянном перемешивании раствора фосфорной кислоты к насыщенному раствору гидроксида кальция, приготовление 0,2– 5,0 мас. % коллоидного раствора наноразмерного ГА, в котором растворяют гидроксид калия в количестве 1–5 мас. % с перемешиванием до полной гомогенизации электролита. В работе [79] с использованием этого электролита получены в импульсном аноднокатодном режиме с анодно-катодным током частотой 50 Гц, длительностью анодного и катодного импульсов 250 мкс и задержкой катодного импульса 1 000 мкс биопокрытия с соотношением Са / Р примерно равным 1,67, обладающие развитой поверхностной структурой и высокими механическими свойствами.

## 2.3.3. Основные характеристики электролита на основе биологического гидроксиапатита, режимы микродугового оксидирования на установке «MicroArc-3.0»

В настоящее время микродуговой метод нанесения биопокрытий на поверхность металлических имплантатов является все чаще применяемым и позволяет формировать пористые покрытия на поверхности вентильных металлов, которые способствуют интенсивному врастанию костной ткани в поверхность имплантата. В ИФПМ СО РАН была разработана и изготовлена опытнопромышленная установка «MicroArc-3.0» для МДО и нанесения кальцийфосфатных покрытий на медицинские имплантаты. С одной стороны, в установке имеется возможность варьировать режимы нанесения покрытий в широких пределах и, тем самым, выполнять исследовательские работы. С другой стороны, мощность установки позволяет наносить покрытия одновременно на серию имплантатов (до 10 шт.) в ходе одного цикла с точным контролем всех параметров.

Установка «МісгоАгс-3.0» состоит из импульсного источника питания, компьютера для управления процессом, гальванической охлаждаемой ванны и комплекта электродов (рис. 2.11). Установка позволяет одновременно обрабатывать изделия общей площадью более 200 см<sup>2</sup>.



Рис. 2.11. Опытно-промышленная установка МДО «MicroArc-3.0»: *а* – общий вид; *б* – гальваническая ванна

Импульсный источник напряжения позволяет варьировать в широких пределах электрофизические параметры, обеспечивает стабилизацию по напряжению и току, а также дает возможность программно задавать скорость роста напряжения, тока и плотности тока, положительных и отрицательных импульсов по линейному закону. Источник обеспечивает периодическое включение и выключение напряжения на электродах и изменение порядка следования положительных и отрицательных импульсов. Основные параметры импульсного источника: выходное напряжение положительной и отрицательной полярности – 50-700 В; дискретность задания выходного напряжения – не более 10 В; максимальный выходной ток – 800 А; частота следования импульса – 50–150 Гц; дискретность задания частоты – не более 10 Гц; длительность импульсов – 0,5–250 мкс; дискретность задания длительности импульсов – не более 10 мкс. Электролитическая ванна оснащена устройствами для перемешивания электролита и для измерения температуры электролита.

Технологический процесс микродугового нанесения кальцийфосфатных покрытий происходит в несколько последовательных стадий (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Схема технологического процесса нанесения покрытия

Подготовка изделий к нанесению покрытий состоит из следующих операций:

1. Обезжиривание обрабатываемого изделия после механической обработки ПАВ раствором.

2. Очистка спиртом в ультразвуковой мойке в течение 5 мин при температуре 50°С.

3. Промывка дистиллированной водой в течение 5–10 мин.

4. Сушка в сушильном шкафу в течение 30 мин при температуре 150°С на обеззоленном фильтре.

Подготовка электролита для нанесения покрытия. Нанесение покрытий проводилось в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, в который были добавлены БГА, поскольку он является основной минеральной фазой костной ткани, вследствие чего обладает высокой биосовместимостью, и карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) для повышения содержания кальция [48, 62].

Для получения электролита в стеклянную емкость с дистиллированной водой добавляют концентрированную ортофосфорную кислоту для получения 20–30%-ного раствора. После чего медленно маленькими порциями вводят карбонат кальция при постоянном перемешивании. Карбонат кальция частично взаимодействует с ортофосфорной кислотой с образованием фосфатов кальция (монокальцийфосфат моногидрата и дикальцийфосфата дигидрат) и двуокиси углерода и воды по следующим реакциям:

$$H_3PO_4 + CaCO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2$$
 (2.1)

$$H_3PO_4 + CaCO_3 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$
(2.2)

Ортофосфорная кислота, как и другие многоосновные кислоты, диссоциирует ступенчато, с образованием преимущественно дигидрофосфатионов:

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-, K_1 = 7,52 \ 10^{-3}$$
 (2.3)

$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}, K_2 = 6,31 \ 10^{-8}$$
 (2.4)

$$HPO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}, K_3 = 1,2 \ 10^{-12}$$
 (2.5)

Монокальцийфосфат моногидрат и дикальцийфосфат дигидрат термически неустойчивы, и уже при температуре выше 80–100°С переходят в безводную форму:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{>80^{\circ}C} Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$$
(2.6)

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{> 80^{\circ}C} CaHPO_4 + 2H_2O \qquad (2.7)$$

В кислой среде электролита (1 < pH < 2) безводные дикальцийфосфат и монокальцийфосфат растворяются с образованием ионов кальция и фосфат ионов:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{1 < pH < 2} CaH_2PO_4^+ + H_2PO_4^- + H_2O \qquad (2.8)$$

$$CaH_2PO_4^+ \xrightarrow{1 < pH < 2} Ca^{2+} + PO_4^{3-} + 2H^+$$
(2.9)

$$CaHPO_4 \xrightarrow{1 < pH < 2} Ca^{2+} PO_4^{3-} + H^+$$
(2.10)

На рис. 2.13 схематически изображена ванна с электролитом, используемым для нанесения покрытий.

Затем после окончания процесса газовыделения в электролит при постоянном перемешивании вводят ГА. Несмотря на самую низкую резорбируемость ГА среди фосфатов кальция, в кислой среде он частично растворяется:

$$\operatorname{Ca}_{10}(\operatorname{PO}_4)_6(\operatorname{OH})_2 \xrightarrow{1 < \mathrm{pH} < 2} \operatorname{Ca}_{10}(\operatorname{PO}_4)_6\operatorname{OH}^+ + \operatorname{OH}^-$$
(2.11)

$$Ca_{10}(PO_4)_6OH^+ \xrightarrow{1 < pH < 2} x \cdot Ca^{2+} + Ca_{10-x}(PO_4)_6^{2(1-x)+} + OH^-(2.12)$$



Рис. 2.13. Схематическое изображение ванны с электролитом, используемым для нанесения покрытий

Электролит выдерживается в течение нескольких дней для завершения протекания химических реакций и взаимодействия и растворения компонентов раствора.

Микродуговое нанесение покрытий. При нанесении покрытий в титановую ванну-катод, содержащую электролит, погружаются титановые изделия, закрепленные на «подвеске», являющейся анодом вместе с изделиями. На изделия подается высокое импульсное напряжение, под действием которого на поверхности образцов возникают локальные микроплазменные разряды, в области которых синтезируется покрытие. Процесс образования покрытия в растворах электролитов при микродуговом оксидировании происходит в несколько последовательных стадий, которые схематически представлены на рис. 2.14 [35].

На катоде выделяется водород:

$$2H^+ + 2e = H_2. \tag{2.13}$$

На поверхности *анода* (титана) на острых кромках под действием микродугового разряда образуется газовая полость с большим давлением и высокой температурой, состоящая из ионов кислорода, диффундирующих вглубь металла. Когда напряженность электрического поля в газовой полости больше, чем за его пределами, пузырь лопается, после чего часть ионов металла, реагируя с электролитом, гидролизуется по механизму

$$Ti + -2e = Ti^{2+}$$
 (2.14)

$$Ti^{2+} + 3H_2O - e = Ti(OH)_3 + 3H^+,$$
 (2.15)

а остальная часть находится в растворе в виде ионов. Так как гидрооксид титана имеет меньшую проводимость, то следующий микроразряд возникает рядом по той же схеме. Схема, иллюстрирующая плазменную модель анодирования, изображена на рис. 2.15.



Рис. 2.14. Схема микроплазменного процесса [35]

#### Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита



Рис. 2.15. Схема плазменной модели анодирования

В дальнейшем под воздействием температуры происходят реакции

$$Ti^{3+} + H_2O - e = TiO_2 + 2H^+$$
 (2.16)

$$Ti^{4+} + 2OH^{-} = TiO_2 + 2H^{+}$$
 (2.17)

Так как оксиды титана обладают хорошей электропроводностью, то происходит образование тонкой анодной пленки, что приводит к формированию подслоя оксида титана.

В формировании следующего кальцийфосфатного слоя на поверхность анода поступают частицы порошка гидроксиапатита или продуктов реакции (дикальцийфосфат и монокальцийфосфат или их безводные формы). При формировании покрытия в микродуговом разряде возможно множество электрохимических реакций, ниже приведены лишь некоторые из них:

$$\mathrm{Ti}^{4+} + \mathrm{Ca}_{10-x}(\mathrm{PO}_4)_6^{2(1-x)} \xrightarrow{T} \mathrm{Ca}\mathrm{Ti}_4(\mathrm{PO}_4)_6 + \mathrm{n}\,\mathrm{Ca}^{2+} \qquad (2.18)$$

$$\operatorname{Ca}^{2+} + 4\operatorname{Ti}^{4+} + 6(\operatorname{PO}_4)^{3-} \xrightarrow{T} \operatorname{Ca}^{Ti}_4(\operatorname{PO}_4)_6$$
 (2.19)

$$3Ca^{2+}+2(PO_4)^{3-} \xrightarrow{T} Ca_2P_2O_7 + CaO$$
 (2.20)

$$2CaHPO_4 \xrightarrow{T} Ca_2P_2O_7 + H_2O \qquad (2.21)$$

119

$$Ti^{4+} + 2CaHPO_4 \xrightarrow{T} TiP_2O_7 + H_2O + 2Ca^{2+}$$
(2.22)

$$2\text{Ti}^{4+} + 2(\text{PO}_4)^{3-} \text{TiP}_2\text{O}_7 + \text{TiO}$$
 (2.23)

$$Ti^{4+} + Ca_2P_2O_7 \xrightarrow{T} TiP_2O_7 + Ca^{2+}$$
(2.24)

Подобные реакции будут идти, если в качестве анода используется сплав циркония, легированный ниобием.

Для получения кальцийфосфатных покрытий на поверхности ультрамелкозернистых титана и цирконий-ниобиевого сплава использовались электролиты-суспензии, в которых дисперсионной средой служил водный раствор 20–30%-ной ортофосфорной кислоты, а дисперсная фаза представляла собой смесь ГА (60 г/л) с карбонатом кальция (90 г/л). Покрытия наносились при следующих параметрах: длительность импульса –100 мкс; частота следования импульсов – 50 Гц; время нанесения – до 10 мин для титана и до 5 мин для циркония; величина импульсного напряжения процесса – 150–400 В для титана и 150–300 В для циркония.

# 2.3.4. Морфология, микроструктура, фазовый и элементный состав микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе биологического гидроксиапатита на поверхности ультрамелкозернистых титана и цирконий-ниобиевого сплава

Известно, что технологические параметры МДО (напряжение, длительность импульса, время формирования покрытия) влияют на такие свойства покрытий, как морфология, толщина, масса, шероховатость, адгезия к подложке и т.д. [36]. Исследования показали, что при постоянстве двух других параметров – частоты следования импульсов и их длительности – наибольшее влияние на характеристики покрытий оказывает напряжение, подаваемое на образец.

Характерные зависимости плотности тока от времени нанесения кальцийфосфатных покрытий на поверхность титана и циркония для различных значений напряжения представлены на рис. 2.16. Установлено, что появление микроразрядов на поверхности погруженного в электролит образца, как титана, так и циркония, приводящих к формированию покрытия, происходит при начальном значении напряжения микродугового процесса 150 В. При этом плотность тока для титана составляет 0,1 А/мм<sup>2</sup>.



Рис. 2.16. Зависимости плотности тока от времени нанесения кальцийфосфатных покрытий при увеличении напряжения оксидирования в электролите с добавлением БГА и карбоната кальция: *а* – для титана; *б* – для циркония, легированного ниобием [80]

Однако, уже через 1,5 мин после начала нанесения покрытия ток падает до нуля, что указывает на формирование диэлектрического покрытия (рис. 2.16, *a*) [80–82].

Время нанесения микродугового покрытия на поверхность циркония при указанном напряжении увеличивается до 2 мин при начальной плотности тока 0,15 А/мм<sup>2</sup> (рис. 2.16,  $\delta$ ). Повышение напряжения в интервале 200–300 В приводит к увеличению начальной плотности тока до 0,4–1 А/мм<sup>2</sup> для титана и 0,5–1,25 А/мм<sup>2</sup> для циркония, которая постепенно снижается и через 1,5–3 мин входит практически на плато и далее практически не меняется. При этом рабочая плотность тока для титана составляет 0,2–0,35 А/мм<sup>2</sup>, для циркония 0,25–0,5 А/мм<sup>2</sup>, а время формирования кальцийфосфатных покрытий на титане можно увеличить до 10 мин, а на цирконии – до 5 мин. При дальнейшем увеличении напряжения до 400 В – для титана и 350 В – для циркония – микродуговой процесс переходит в дуговой, что приводит к обгоранию и частичному разрушению покрытия.

Результаты анализа РЭМ-изображений поверхности покрытия, нанесенного при напряжении процесса 150 В, показали, что уже через 1,5 мин оксидирования покрытие, сформированное на титане, содержит сфероидальные образования (сферолиты), которые имеют сквозные поры (рис. 2.17, а). Средний размер сферолитов составляет 5 мкм, средний размер пор – 2 мкм, поверхностная пористость – 20% (рис. 2.18, *а-в*), в то время как на поверхности циркония при соответствующем напряжении образуются лишь «островки» кальцийфосфатного покрытия с пористой структурой (рис. 2.17, г). Средний размер пор равен 0,48 мкм, а поверхностная пористость покрытия составляет 10% (рис. 2.18, б). Необходимо отметить, что речь идет о поверхностной пористости, которая была измерена по РЭМизображениям. В действительности объемная пористость может отличаться от поверхностной, покрытия могут иметь также пустоты, как это хорошо видно на оптических изображениях поперечных шлифов, представленных на рис. 2.19. В данном случае интерес представляет поверхностная пористость, поскольку именно она может повлиять на биологические свойства покрытий.



Рис. 2.17. РЭМ-изображения кальцийфосфатных покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования на поверхность титана (*a*–*в*) и циркония (*г*–*е*) при напряжениях, В: *a* – 150; *б* – 200; *в* – 400; *г* – 150; *д* – 250; *e* – 300 [80]



Рис. 2.18. Зависимости размера сферолитов (*a*), размера пор (б) и общей поверхностной пористости (*в*) от напряжения процесса нанесения CaP покрытия на титан и цирконий [80]

Повышение напряжения в интервале 200–350 В приводит к увеличению начального амплитудного тока до 80–320 А (рис. 2.16), при этом время формирования кальцийфосфатного покрытия на титане можно увеличить до 10 мин. Это сопровождается ростом размеров сферолитов до 30 мкм, пор – до 12 мкм и поверхностной пористости – до 25% (рис. 2.17,  $\delta$ –*г*; рис. 2.18, *a*–*в*). Последующее увеличение напряжения до 400 В сопровождается ростом плотности тока и переходом микродугового разряда в дуговой, что приводит к разрушению сферолитов и, как следствие, к снижению пористости и размеров пор (рис. 2.17, *в*; 2.18, *a*–*в*).

При напряжении 200 В на поверхности циркония также начинается рост сферолитов, которые содержат поры (рис. 2.17,  $\partial$ ). Однако и в этом случае средние размеры сферолитов и пор, а также пористость покрытия в два раза меньше по сравнению с покрытием на титане (рис. 2.18, *a*–*a*). Повышение напряжения до 300 В позволяет получить покрытия на поверхности циркония с рельефной структурой, представляющей чередование гребней и впадин, причём гребни представлены скоплением большого количества сферолитов (рис. 3, *e*). Общая поверхностная пористость покрытий на цирконии, сформированных при напряжении 300 В, увеличивается до 15%, а средний размер пор – до 2 мкм. При дальнейшем повышении напряжения оксидирования покрытие на цирконии начинает обгорать и осыпаться.

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 2.19. Оптические изображения поперечных шлифов микродуговых кальцийфосфатных покрытий на титане, нанесенных при напряжении процесса, В: *a* – 200; *δ* – 300; *в* – 400; на цирконии при напряжении, В: *c* – 200; *δ* – 250; *e* – 300 [80]

На рис. 2.20 и 2.21 представлены типичные рентгенограммы микродуговых кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана и циркония.

Рентгенофазовый анализ кальцийфосфатного покрытия на поверхности титана непосредственно после нанесения показал, что покрытия находятся в рентгеноаморфном состоянии, на что указывает хорошо заметное гало (рис. 2.20, *a*, *б*). При напряжении оксидирования 200 В на поверхности титана, как было показано выше, формируется тонкое покрытие, в связи с чем на рентгенограммах наряду с дифракционным гало наблюдаются максимумы от подложки титана (рис. 2.20, *a*). При увеличении напряжения до 300 В толщина покрытия на титане достигает 100 мкм и на рентгенограмме появляются единичные пики, соответствующие кальцийфосфатным и оксидным соединениям (CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2(anatase)</sub>).



Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

Рис. 2.20. Типичные рентгенограммы кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана непосредственно после нанесения (*a*, *б*) и после отжига при 800°С при напряжениях оксидирования: *a*, *в* – 200 В; *б*, *ε* – 300 В. \* – CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>; □ – TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; ◆ – β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; ● – TiO<sub>2(anatase)</sub> [80]

Дальнейшее повышение напряжения оксидирования до 400 В не приводит к изменению вида рентгенограммы, она соответствует вышеописанному состоянию. Поскольку установить точный фазовый состав кальцийфосфатных покрытий в рентгеноаморфном состоянии не удается, образцы были подвергнуты отжигу. Отжиг покрытия на подложке с целью кристаллизации фаз был проведен при температуре 800°С в течение 1 ч со скоростью нагрева 200°С/ч и последующим охлаждением в свободном режиме. Расшифровка рентгеновских дифрактограмм показала, что в ходе отжига в кальцийфосфатных покрытиях протекают процессы формирования кристаллических фаз и их роста. При этом рентгенограммы имеют подобный вид независимо от напряжения оксидирования покрытий. Основной фазой покрытия является двойной фосфат титаната кальция CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (рис. 2.20, *в*, *г*). В состав входит пирофосфат кальция  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а также пирофосфат титана TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и диоксид титана TiO<sub>2</sub> в модификации анатаза.

В отличие от титана, кальцийфосфатные покрытия на поверхности циркония имеют кристаллическую структуру (рис. 2.21).



Рис. 2.21. Типичные рентгенограммы кальцийфосфатных покрытий на поверхности циркония при напряжениях оксидирования: a - 200 B;  $\delta - 250$  B. \*  $- \text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ;  $\Box - \text{ZrP}_2\text{O}_7$  (cubic);  $\bullet - \text{Zr}$  (hexagonal);  $\bullet - \text{ZrO}_2$ (tetragonal) [80]

При напряжении оксидирования 200 В формируется тонкое покрытие, поэтому при фазовом анализе обнаружены довольно интенсивные пики Zr и ZrO<sub>2</sub>, относящиеся, главным образом, к металлической подложке. В покрытии также содержатся фазы ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (рис. 2.21, *a*), а с увеличением напряжения до 250–300 В и ростом кальцийфосфатного слоя основной фазой становится CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, также присутствуют фазы ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub>; на дифрактограммах – и отдельные пики, принадлежащие цирконию (рис. 2.21, *б*). Электронно-микроскопический анализ фрагментов кальцийфосфатного покрытия на углеродной реплике подтвердил результаты рентгенофазового анализа (рис. 2.22).





На светлопольных и темнопольных изображениях просматриваются отдельные частицы (кристаллиты) покрытия. Кальцийфосфатные покрытия на титане состоят из кристаллитов менее 10 нм (рис. 2.22, б), и микродифракционная картина имеет кольцевой вид, что также указывает на рентгеноаморфное состояние. Размер кристаллитов покрытия на цирконии более крупный, встречаются как кристаллиты размером менее 100 нм, так и более крупные – 200–300 нм (рис. 2.22, д). Микродифракционная картина (рис. 2.22, е) представляет собой совокупность точечных рефлексов, принадлежащих нескольким фазам. Результаты расшифровки микроди-

фракции приведены в табл. 2.1. Как видно из табл. 2.1, фрагмент кальцийфосфатного покрытия представлен двумя фазами: пирофосфатом кальция  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а также двойным фосфатом кальция циркония CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.

Таблица 2.1

Экспериментальные данные		Табличные данные					
d <sub>hkl</sub> , нм	Интенсивность	Кальцийфосфат β-Са <sub>2</sub> Р <sub>2</sub> О <sub>7</sub> тетрагональная			Кальцийфосфат цирконий CaZr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ромбоэдрическая		
		d <sub>hkl</sub> , нм	hkl	Интен- сив- ность, %	d <sub>hkl</sub> , нм	hkl	Интен- тенсив сив- ность, %
0,1698	Слабая	0,1687	326	10	0,1692	318	12
0,1858	Средняя	0,1855	320	14	0,1876	042	5
0,1885	Средняя	0,1880	210	6	0,1898	226	32
0,2119	Средняя	0,2115	310	4	_	I	-
0,2330	Очень слабая	0,2335	119	20	_	I	-
0,3016	Слабая	0,3020	008	100	_	I	-
0,3165	Слабая	_		-	0,3159	024	63
0,4747	Слабая	0,4720	110	12	_	_	_
0,6252	Очень слабая	_	_	-	0,6316	012	22

Индицирование микродифракционной картины, приведенной на рис. 2.22, е

На рис. 2.23 представлены зависимости соотношения (Са / Р)<sub>ат</sub> для кальцийфосфатных покрытий на титане и цирконии от подаваемого на образец импульсного напряжения.

Видно, что соотношение (Са / P)<sub>ат</sub> возрастает с увеличением напряжения оксидирования от 0,3 до 0,7 – для покрытий на титане и от 0,15 до 0,50 – для покрытий на цирконии. Низкое соотношение (Са / Р)<sub>ат</sub> для покрытий, полученных при 150 В, можно объяснить малой интенсивностью воздействия на подложки, при котором происходит взаимодействие с более лёгкими нестехиометричными фосфат-ионами, образующимися в электролите при микроискровых разрядах. Поэтому концентрация фосфора в покрытиях, полученных при 150 В, гораздо выше, чем кальция.



Рис. 2.23. Зависимость соотношения Са / Р для кальцийфосфатных покрытий на титане и цирконии в зависимости от напряжения оксидирования

Увеличение импульсного напряжения микродугового процесса до 300–400 В приводит к значительному увеличению интенсивности воздействия на подложку, большему разогреву электролита и возрастанию вероятности включения ионов кальция в состав покрытия.

#### 2.3.5. Сравнительное исследование физико-механических характеристик микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе биологического гидроксиапатита на поверхности ультрамелкозернистых титана и цирконий-ниобиевого сплава

На рис. 2.24 представлены зависимости толщины, поверхностной плотности и шероховатости покрытий на титане и цирконии от величины напряжения оксидирования, которая варьировалась в интервале 150–400 В. Видно, что по мере увеличения напряжения происходит практически линейный рост толщины кальцийфосфатного покрытия на поверхности подложки. Это связано, прежде всего, с тем, что рост напряжения приводит к возрастанию интенсивности воздействия тока на поверхность обрабатываемого материала, за счет чего увеличивается скорость нанесения покрытия и, следовательно, толщина покрытия. Так, при изменении напряжения в пределах 150-300 В толщина покрытий изменяется от 10 до 95 мкм практически линейно как для титана, так и для циркония (рис. 2.24, а) и хорошо согласуется с данными, представленными на рис. 2.19. Как было отмечено выше, повышение напряжения процесса до 400 В сопровождается увеличением плотности тока и переходом микродугового разряда в дуговой, что приводит к значительному росту покрытий, толщина которых может превышать 100 мкм. Поверхностная плотность кальцийфосфатных покрытий растет соответственно от 1,75 до 21,5 мг см<sup>-2</sup> и от 0,3 до 11,5 мг см<sup>-2</sup> для титана и циркония по мере увеличения напряжения от 150 до 350 В. Однако дальнейшее увеличение напряжения до 400 В при нанесении покрытий на титан приводит уже к разрушению покрытия, и поверхностная плотность уменьшается до 19 мг см<sup>-2</sup> (рис. 2.24, б), что также согласуется с результатами РЭМ-исследований (см. рис. 2.17, в).

Что касается шероховатости покрытий, то по мере увеличения напряжения от 150 до 400 В шероховатость, параметр  $R_a$ , покрытия растет в диапазоне 1,9–6 мкм для титана (рис. 2.24, *в*). Для циркония параметр шероховатости растет в диапазоне 0,6–4,5 мкм с увеличением напряжения от 150 до 250 В, а при повышении напряжения до 300 В наблюдается резкий скачок шероховатости до 11 мкм, что связано с образованием гребней, представляющих собой скопление сферолитов, как было описано ранее (рис. 2.17, *е*).

Адгезионная прочность покрытий снижается по мере увеличения напряжения, как для титана, так и для циркония, от 27–10 МПа и от 24 до 4 МПа соответственно (рис. 2.24, *г*), что связано с ростом толщины покрытий. В случае, когда толщина покрытия превышает 100 мкм (напряжение оксидирования – 400 В для титана и 300 В – для циркония), адгезионная прочность покрытия к подложке падает до 2–4 МПа, что недостаточно для его эксплуатации.



Рис. 2.24. Зависимости физико-механических характеристик покрытий от напряжения микродугового оксидирования: *a* – толщина; *б* – поверхностная плотность; *в* – шероховатость; *г* – адгезионная прочность [80]

Таким образом, варьирование напряжения микродугового процесса позволяет получить покрытия на поверхности титана и циркония с различными физическими характеристиками. Кальцийфосфатные покрытия на цирконии обладают более развитым рельефом поверхности, в то же время они более плотные, имеют более низкую пористость и меньший размер пор. Покрытия на титане несут более высокую пористость и меньший размер пор, они более однородные по сравнению с покрытиями на цирконии.

Многие исследователи обращают внимание, что физикохимические свойства микродуговых покрытий связаны, в первую с электролита и составом протеканием физикоочередь. химических реакций на границе раздела «металл – электролит» [35, 38]. В то же время различные свойства микродуговых покрытий на титане и цирконии, полученные в одном и том же электролите, могут быть обусловлены разными физико-химическими характеристиками материала подложек, а также оксидных плёнок, которые присутствуют на поверхности металла. В табл. 2.2 приведен ряд электро- и теплофизических и термодинамических характеристик металлов Ti, Zr, Nb и оксидных пленок (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [83, 84].

Таблица 2.2 Некоторые электро- и теплофизические и термодинамические характеристики материала подложек (Ti, Zr, Nb) и оксидных пленок (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Характеристики Ме	Ti	Zr	Nb
Плотность, г/см <sup>-3</sup>	4,5	6,45	8,57
Температура плавления, С	1 668	1 852	2 500
Температура фазового перехода α ↔β	1 158–1 173	1 125–1 180	-
Теплопроводность, Вт/м · К (300 К)	15,5	16,8	54,5
Коэффициент термического расширения, $\times 10^7 \cdot C^{-1}$	81	54	63
Электросопротивление, мкОм · м	0,55	0,41	0,152
Работа выхода, эВ	4,09	3,84	4,01
Характеристики оксидных пленок	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ширина запрещенной зоны, эВ	3	6	1,6
Диэлектрическая проницаемость	30-100	18-21	11-40

По-видимому, микродуговой процесс циркония, легированного ниобием, начинается в микрообластях, содержащих упрочняющие частицы  $\beta$ -Nb, несмотря на их малое количество в сплаве Zr–1% Nb. Теплопроводность частиц  $\beta$ -Nb ( $\lambda = 54,5$  Bt/(м  $\cdot$  K)) значительно выше, чем основной компоненты сплава циркония ( $\lambda = 16,8$  Bt/м  $\cdot$  K). Ниобий имеет малое электрическое сопротивление по сравнению с цирконием и титаном. Кроме того, на поверхности металла (спла-

ва) всегда присутствует оксидная пленка, которая в случае титана и циркония обладает полупроводниковыми свойствами (*n*-тип проводимости), поскольку Ti, Zr и Nb относится к элементам переходного ряда.

Как известно, электропроводность оксидных полупроводников обусловлена наличием у ионов одного и того же металла не менее двух разновалентных состояний и связана с обменом электронами между этими ионами. Оксидная пленка  $Nb_2O_5$  имеет достаточно узкую ширину запрещённой зоны, и для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости необходима энергия 1,6 эВ. Ширина запрещённой зоны  $ZrO_2$  составляет 6 эВ и приближается к значениям таковой для диэлектриков, что также указывает на первостепенность микродуговых процессов на частицах  $\beta$ -Nb. Значительные различия в электро- и теплофизических свойствах Zr и Nb приводят к формированию менее однородного покрытия (особенно в начальный период нанесения) на цирконии по сравнению с таковым на титане.

Титан BT1-0 содержит незначительное количество примесей железа, кремния, кислорода, углерода, азота и др. (<0,5 мас. %), которые могут приводить к формированию интерметаллидов, карбидов на основе титана [85, 86]. В то же время тепловодность интерметаллидов и карбидов значительно меньше, чем для титана, в связи с чем процесс оксидирования титана идет активнее в теле зерна, а не на включениях, как в случае циркония, легированного ниобием. Кроме того, оксидная пленка титана TiO<sub>2</sub> имеет промежуточное положение по полупроводниковым свойствам между ZrO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и для нее ширина запрещенной зоны составляет 3 эВ, что также влияет на однородность кальцийфосфатных покрытий. Таким образом, значительные различия в электро- и теплофизических характеристиках циркония и титана могут оказывать влияние на рельеф, пористость и однородность, кристалличность и другие характеристики покрытий, формирующиеся при МДО.

#### 2.3.6. Взаимосвязь физических и механических свойств микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе биологического гидроксиапатита

Корреляционный анализ по Спирмену позволил выявить тесную связь между основными характеристиками покрытия (адгезией, толщиной, массой, пористостью, шероховатостью) и напряжения оксидирования (табл. 2.3). Для шероховатости, толщины, массы покрытий линейные зависимости от напряжения прямые, а для адгезионной прочности – обратные. Очень высокая корреляция как для титана, так и для циркония, легированного ниобием, наблюдается между адгезионной прочностью ( $r_s = -1,0$ ), толщиной покрытий ( $r_s = 1,0$ ) и напряжением оксидирования. Высокая корреляция наблюдается между шероховатостью, массой ( $r_s = 0.943$ ; p < 0.0048) и напряжением оксидирования для титана. Между пористостью покрытия на титане и напряжением обнаружена средняя корреляция ( $r_s = -0.657$ ; p < 0.156).

Регрессионный анализ выявил, что наименьшее влияние на прочностные свойства покрытий оказывает поверхностная пористость (r = 0,6817; p = 0,1358 (Ti); r = -0,8882; p = 0,1118 (Zr)), по сравнению с толщиной и шероховатостью (рис. 1.8). Возможно, это связано с малым размером пор, по сравнению с линейными размерами покрытия – толщиной (r = -0,9590; p = 0,0025 (Ti); r = -0,8701; p = 0,1299 (Zr)) и шероховатостью.

Таким образом, исследование варьирования напряжения микродугового оксидирования позволяет получить покрытия на поверхности титана и циркония с различными физико-химическими характеристиками, что связано с различными электро- и теплофизическими характеристиками подложек и пассивирующих оксидных пленок на их поверхности. Увеличение напряжения микродугового оксидирования приводит к линейному росту толщины, массы и параметра шероховатости, а также размеров структурных элементов – сферолитов и пор покрытия. Кальцийфосфатные покрытия на цирконии обладают более развитым рельефом поверхности ( $R_a = 0,6-11$  мкм), в то же время они более плотные и имеют низкую пористость (10–15%) и размер пор (0,5–1,8 мкм).

#### Таблица 2.3

#### Матрица корреляционных связей физико-механическими характеристик кальцийфосфатных покрытий и напряжения микродугового оксидирования

Показатель	Материал	Напря- жение	Адгезия	Пори- стость	Толщина	Шерохо- ватость	Macca
Напряжение	Ti		$r_s = -1,00$ $n = 6$	$r_S = -0,657$ n = 6 p = 0,156	$r_s = 1,00$ $n = 6$	$r_{S} = 0,943$ n = 6 p = 0,0048	$r_s = 0,943$ n = 6 p = 0,0048
	Zr		$r_S = -1,00$ $n = 4$	$r_S = 1,00$ $n = 4$	$r_s = 1,00$ $n = 4$	$r_s = 0.8$ n = 4, p = 0.2	$r_s = 1,00$ $n = 4$
Адгезия	Ti	$r_S = -1,00$ $n = 6$		$r_S = 0,657$ n = 6 p = 0,156	$r_S = -1,00$ $n = 6$	$r_S = -0.943$ n = 18 p = 0.0048	$r_s = 0,943$ n = 6 p = 0,0048
	Zr	$r_S = -1,00$ $n = 4$		$r_s = -1,00$ $n = 4$	$r_s = -1,00$ $n = 4$	$r_s = 0.8$ n = 4, p = 0.2	$r_S = -1,00$ $n = 4$
Пористость	Ti	$r_s = -0,657$ n = 6 p = 0,156	$r_s = 0,657$ n = 6 p = 0,156		$r_s = 0,657$ n = 6 p = 0,156	$r_s = -0,600$ n = 6 p = 0,20	$r_s = 0,600$ n = 6 p = 0,20
	Zr	$r_{S} = 1,00$ $n = 4$	$r_s = -1,00$ $n = 4$		$r_s = 1,00$ $n = 4$	$r_s = 0.8$ n = 4, p = 0.2	$r_s = 1,00$ $n = 4$
Толщина	Ti	$r_S = 1,00$ $n = 6$	$r_s = -1,00$ $n = 6$	$r_S = -0,657$ n = 6 p = 0,156		$r_{S} = 0,943$ n = 6 p = 0,0048	$r_s = 0,943$ n = 6 p = 0,0048
	Zr	$r_S = 1,00$ $n = 4$	$r_s = -1,00$ $n = 4$	$r_s = 1,00$ $n = 4$		$r_{s} = 0.8$ n = 4, p = 0.2	$r_s = 1,00$ $n = 4$
Шерохова- тость	Ti	$r_S = 0,943$ n = 6 p = 0,0048	$r_{S} = 0,943$ n = 6 p = 0,0048	$r_s = -0,600$ n = 6 p = 0,20	$r_{S} = 0,943$ n = 6 p = 0,0048		$r_s = 1,00$ $n = 6$
	Zr	$r_{s} = 0.8$ $n = 4$ $p = 0.2$	$r_{S} = -0.8$ $n = 4$ $p = 0.2$	$r_{s} = 0.8$ $n = 4$ $p = 0.2$	$r_{s} = 0.8$ $n = 4$ $p = 0.2$		$r_{S} = 0.8$ $n = 4$ $p = 0.2$
Масса	Ti	$r_s = 0.943$ n = 18 p = 0.0048	$r_s = 0.943$ n = 6 p = 0.0048	$r_s = -0,600$ $n = 6$ $p = 0,20$	$r_s = 0.943$ n = 6 p = 0.0048	$r_s = 1,00$ $n = 6$	
	Zr	$r_s = 1,00$ n = 4	$r_s = -1,00$ n = 4	$r_s = 1,00$ n = 4	$r_s = 1,00$ $n = 4$	$r_s = 0,8$ n = 4, p = 0,2	

*Примечание. r*<sub>S</sub> – коэффициент корреляции рангов по Спирмену; *n* – количество наблюдений; *p* – достоверность.





Рис. 2.25. Регрессионные зависимости адгезионной прочности от параметров покрытий (шероховатость (*a*), пористость (*б*), толщина (*в*)); *г* – коэффициент линейной регрессии; *р* – достоверность

Покрытия на титане обладают более высокой пористостью (20–25%) и большим размером пор (1,5–13 мкм), большей однородностью ( $R_a = 1,9-6$  мкм) в сравнении с покрытиями на цирконии. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на титане непосредственно после нанесения находятся в рентгеноаморфном состоянии, в то время как покрытия на цирконии имеют кристаллическую структуру и состоят из CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Показано, что адгезионная прочность покрытий к подложке из титана в 1,5–2 раза выше, чем к подложке из циркония. С помощью корелляционного и регрессионного анализа установлено, что

наименьшее влияние на прочностные свойства покрытий оказывает поверхностная пористость по сравнению с толщиной и шероховатостью.

#### 2.4. Метод детонационно-газового напыления для формирования биопокрытий, содержащих биологический гидроксиапатит

#### 2.4.1. Реализация метода детонационно-газового напыления в экспериментальной установке «Катунь-М»

В последние годы для нагрева и ускорения наносимых порошковых материалов все шире применяются импульсные источники энергии, в частности энергии взрыва смесей горючих газов с окислителями. Метод, использующий эту энергию, получил название детонационно-газового напыления (ДГН) [87–91]. Физическая сущность метода нанесения покрытий заключается в формировании направленного потока мелкодисперсных частиц напыляемого материала на изделие из технологического канала (трубы) при истечении их с продуктами детонации. Технологические устройства импульсного действия имеют высокие удельные мощности, отличаются простотой преобразования энергии взрыва в полезную работу при минимальном термическом воздействии на напыляемый материал.

Детонация в устройстве осуществляется путем подачи в канал горючих и окислительных газов (пропан-бутан, кислород) в соотношении, близком к стехиометрическому. Смесь газов подвергается воспламенению в канале с помощью электрической искры. Процесс воспламенения завершается возникновением детонационной волны, в непосредственной близости от которой в канал дозирующим устройством вводится порошок.

При детонационном горении смеси газов, пропана с кислородом, частицы порошка подвергаются воздействию повышенных температур, давлений и ускорению. Расчетная температура в канале достигает 3 000 К, давление 5 МПа. В начале процесса скорость газопорошкового облака достигает величины 1 500 м/с, а затем незначительно оплавленные частицы порошка со скоростью до 1 000 м/с подаются к подложке.

Метод ДГН обладает рядом преимуществ:

 прочность сцепления покрытий с изделием достигает 50 МПа, что позволяет применить их для упрочнения и восстановления деталей, работающих в экстремальных условиях при воздействии больших контактных и ударных нагрузок;

 толщина наносимого слоя практически не ограничивается и лежит в пределах от 10 мкм до нескольких миллиметров, причем имеется возможность нанесения многослойных и разнородных покрытий;

– низкая пористость покрытия (0,5–1%);

- отсутствие деформации напыляемой детали;

– температура детали при напылении зависит от ее размеров и обычно не превышает 350–600 К. Ввиду малой продолжительности цикла напыления, а также значительного рассеивания газовой составляющей струи при расширении в окружающую атмосферу температурное воздействие на поверхность детали незначительно;

 незначительное термическое воздействие на напыляемый материал, что позволяет формировать покрытия с равномерными физико-механическими свойствами по поверхности и толщине и обеспечивает наследование свойств материала исходного порошка в покрытии;

 возможность регулирования параметров процесса в широких диапазонах позволяет для каждого материала установить наиболее оптимальные режимы напыления;

– высокая энергия продуктов детонации, ускоряющая частицы, повышающая их температуру, позволяет формировать покрытия из тугоплавких материалов не только на металлах, но и на неметаллических материалах (стекло, керамика, дерево, картон и др.).

Однако, несмотря на преимущества в свойствах детонационных покрытий, внедрение метода осуществляется достаточно медленно. Причиной тому являются следующие недостатки:  низкая, по сравнению с другими газотермическими методами, производительность процесса;

 высокий уровень шума (до 140 дБ), что требует строительства отдельного помещения (бокс – камера с двойными стенами), а наблюдение за процессом осуществляют через смотровое окно;

 отсутствие рекомендаций по выбору режимов напыления различных порошковых материалов (паспорт технологии);

 возможность нанесения покрытия только на материалы, в которых не возникает остаточная деформация при действии взрывной волны;

- относительно высокая стоимость оборудования.

В Алтайском государственном техническом университете разработан экспериментальный комплекс ДГН «Катунь-М», предназначенный для экспериментальных исследований процессов детонационного напыления порошковых материалов [34]. Данная установка малогабаритна и технологически надежна. В конструкции установки использованы новые технологические решения: короткий модульный ствол переменного сечения, системы локализованного ввода порошка в ствол, импульсный порошковый питатель повышенной точности дозирования, компактная камера зажигания, быстродействующий механизм газораспределения со встроенным смесителем газов непрерывного действия, малогабаритный пульт управления с электронно-цифровым заданием временных интервалов.

Установка ДГН «Катунь-М» (рис. 2.26) работает в импульсном режиме. Согласно сигналам, вырабатываемым блоком управления (1), каждый цикл начинается подачей горючей смеси пропан – кислород – воздух в определенных пропорциях в течение заданного времени в детонационную камеру (2). Для снижения температуры нагрева частиц напыляемого материала взрывчатая смесь разбавляется азотом или воздухом.

Напыляемый материал попадает из дозатора (3), закрепленного на одном из отверстий (4), в ствол (5). После загрузки порошка происходит зажигание горючей смеси свечей (6), при этом происходит синхронизация с цифровой форкамерой (7), которая получает сигнал, поступающий с многоканальной оптической насадки (8). Сигнал с насадки посредством оптоволоконных кабелей (9) подается на компьютер (10) для дальнейшей обработки характеристик потока. На подложке (11) закреплены магистрали (12) для циркуляции воды, с внутренней стороны расположен нагреватель (13). Имеется теплоизоляция подложки асбестом варьируемой толщины (14). В подложку для напыления помещена микротермопара (15), связанная с компьютером (10) через блок АЦП (16) для контроля динамики изменения температуры на поверхности при напылении [92–94].



Рис. 2.26. Установка детонационно-газового напыления «Катунь-М»

Управляющим ядром всей установки ДГН является блок управления. Это многофункциональное устройство обеспечивает непосредственное управление рабочими органами установки и контроль основных параметров процесса, а именно: 1) контроль обратного удара (в случае возникновения обратного удара перекрываются газовые магистрали и выключается вся установка); 2) контроль циклограммы; 3) контроль подачи горючих газов и охлаждающей жидкости (воздух, кислород); 4) управление клапанами, обеспечивающими подачу в напылительный блок горючего газа и окислителя (регулировка соотношения между количеством горючего газа и окислителя); 5) установка начала и продолжительности момента поднятия иглы порошкового питателя; 6) установка времени задержки между заполнением форкамеры газами и зажиганием; 7) контроль работы вибратора.



Рис. 2.27. Схема цикла работы установки

ДГН относится к числу методов, использующих дискретные источники энергии, и характеризуются частотой циклов напыления. Структура рабочего цикла установки представлена на рис. 2.27. Последовательность элементов рабочего цикла заключается в следующем. Камеру сгорания заполняют смесью рабочих газов. Одновременно с заполнением камеры детонирующей смесью или с некоторой задержкой в камеру додают напыляемый дисперсный материал. Затем для предотвращения обратного удара между точкой инициирования зажигания и смесителем газов создают «инертную» пробку из флегматизирующего газа.

Детонирующую смесь, в которой во взвешенном состоянии находятся частицы напыляемого материала, поджигают электроискровым разрядом. Процесс воспламенения завершается возникновением горения, которое распространяется с увеличивающейся скоростью. Пройдя определенное расстояние, горение переходит в детонацию. В процессе взаимодействия с детонационной волной и продуктами детонации частицы напыляемого материала нагреваются и с большой скоростью направляются на поверхность изделия. Затем осуществляется продувка камеры нейтральным газом, который вытесняет оставшиеся продукты детонации, предотвращая тем самым возможность воспламенения взрывчатой смеси, заполняющей камеру, при следующем цикле работы установки.

Управление процессом производится устройствами измерения значений временных задержек. Так, при изменении времени заполнения камеры газом производится управление объемом подаваемого горючего. Изменение временного интервала между открытием и закрытием иглы дозирующего устройства определяет количество дозируемого напыляемого материала. Циклограмма является управляющей программой работы установки и определяет временные интервалы между включением исполнительных органов. В большинстве случаев такими органами являются электромагнитные клапаны. Таким образом, циклограммой определяются времена срабатывания этих клапанов в процессе выполнения одного цикла. Последовательность включения устройств позволяет выполнить следующее: 1) заполнение камеры детонирующей смесью; 2) дозировка порции напыляемого материала (начало / конец); 3) инициирование детонации.

Блок управления позволяет задавать количество циклов в данной серии напыления. Через систему дистанционного управления с блока управления осуществляется контроль работы манипуляторов, предназначенных для изменения положения детали в процессе напыления.

Наличие форкамеры обеспечивает высокий уровень однородности газовой смеси, подаваемой во внутренние полости установки, что, в свою очередь, обеспечивает стабилизацию детонационного потока в ствольной части. Заполнение горючей смесью и продувка внутренних полостей установки осуществляются через форкамеру. Инициирование детонации производится при помощи электроискрового разряда в свече зажигания, установленной на боковой поверхности форкамеры.

Для загрузки порошкового материала в ствол установки применяется порошковый питатель (*дозатор*). Дозирование порошка осуществляется радиальным способом в плоскости, перпендикулярной направлению потока. С целью предотвращения проникновения во внутренние каналы дозатора продуктов детонации применяется запорная игла. Открытие иглы производится за счет пневмопривода. Дозатор универсален и может быть использован для различного рода порошковых материалов с размерами частиц от 0 до 200 мкм.

Газораспределительная станция включает в себя систему газовых клапанов, инжекционный смеситель, ресивер высокого давления, а также пропанобутановую и кислородную магистрали и систему питания сжатым воздухом, служащие для подвода рабочих газов. В системе газопитания установки ДГН применены оптоэлектронные датчики, служащие для предотвращения проникновения в газораспределительный механизм пламени (обратный удар), предотвращающие распространение взрыва на весь объем газовых магистралей или аппаратуры участка [94].

ДГН представляет собой сложный многопараметрический процесс и отличается ярко выраженной нестационарностью, уровень которой оказывает существенное влияние на выбор технологических параметров оборудования. Процесс ДГН характеризуется значительным количеством *технологических параметров*, основные из которых представлены ниже.

1. Химический и гранулометрический состав порошка. Гранулометрический состав порошка (размер и масса частиц) влияет на скорость напыления, которая способствует ускорению физикохимических процессов в контакте и, следовательно, повышению прочности покрытия. В состав установки «Катунь-М» входит классификатор КЦЕ-2, осуществляющий разделение частиц напыляемого порошка на размерные фракции.

Классификатор КЦЕ-2 представляет собой компактный настольный аппарат (рис. 2.28), в состав которого входят следующие сборочные единицы:

1) сборный корпус состоит из сварного каркаса с облицовочными панелями и служит для размещения в нем электромеханических приводов с устройствами управления и регулирования (пульт управления, источник питания, фильтр);

2) пульт управления служит для ввода исходных данных и обеспечения управления режимами разделения порошковых материалов с индикацией и звуковой сигнализацией заданных режимов;

3) узел разделения расположен на вертикальной передней панели корпуса и служит для разделения порошкового материала на размерные фракции.

Узел разделения состоит из следующих основных деталей: корпуса (1) с патрубком (2) забора исходного материала; подшипникового узла (3) с валом ротора (4), который посредством муфты (5) соединен с валом двигателя (6). На валу ротора (4) закреплен ротор (7) с дисками (8) и (9) посредством винта (10); выходы крупной фракции размещены на крышках (11) и (12); на крышке (12) размещен патрубок (13) для выхода мелкой фракции. Скорость вращения двигателя измеряется посредством стробоскопического диска (14) оптопарой (15). Расположение приемных устройств разделенного порошка: на узле разделения (1) посредством держателей (6) и зажимов (7) крепятся приемные стаканы крупной фракции A и B; на
циклоне (4) крепится стакан С для приема мелкой фракции; циклон (4) соединен с узлом откачки посредством трубопровода (9); штуцер (8) предназначен для подключения датчика разряжения.



Рис. 2.28. Конструкция классификатора КЦЕ-2

При включении вакуумного аспирационного канала происходит увлечение газовым потоком исходного порошкового материала из стакана питателя в узел разделения, где происходит вихревое инерционное разделение порошка на крупную и мелкую фракции (с учетом заданной границы разделения). Крупная фракция выбрасывается из узла разделения в приемные стаканы *A* и *B*, а мелкая фракция, задержанная циклоном (*4*), накапливается в приемном стакане *C*. Мелкая фракция порошка (частицы с размерами менее 1 мкм), не задержанная циклоном, задерживается фильтром с периодически заменяемым в процессе эксплуатации классификатора фильтрующим элементом.

Одновременно с разделением порошка на мелкую и крупную фракции в зоне вихревого диспергирования узла разделения происходит сопутствующее интенсивное разрушение конгломератов частиц, что обеспечивается конструкцией ротора и статора. В качестве устройства разрежения может использоваться водокольцевой вакуумный насос. Уровень разрежения в системе откачки газа задается, контролируется и поддерживается в зависимости от удельной плотности материала классифицируемого порошка и границы его разделения для обеспечения преимущественного размера частиц.

В качестве рабочего порошка для напыления покрытий методом ДГН использовался БГА (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>) различных фракций. Разделение на размерные фракции было проведено с помощью классификатора КЦЕ-2. В результате были получены три размерные группы: 0,1–10; 1–20 и 20–300 мкм, характеристики которых будут приведены ниже.

2. Глубина загрузки порошка (расстояние от места ввода до среза ствола). От глубины загрузки зависят время пребывания частиц порошка внутри ствола и полнота физико-химического взаимодействия с продуктами детонации. Состав смеси существенно влияет на энергетические характеристики частиц порошка и определяет химическое взаимодействие напыляемого материала с продуктами детонации. В зависимости от состава рабочей смеси может происходить полное или неполное сгорание горючего газа. Оптимальная рабочая смесь является близкой к стехиометрической.

Уменьшая расстояние между образцом и открытым концом ствола и увеличивая дозу взрывчатой смеси на один выстрел, можно создать условия, когда ударная волна будет существенно воздействовать на обрабатываемый образец. Однако эксперименты показали, что в этом случае покрытие или вообще не образуется, или весьма дефектно. Это объясняется следующим. При переходе через границу покрытие – подложка выделяется значительная часть энергии ударной волны, что является причиной возникновения напряжений, приводящих к разделению разнородных материалов. Поэтому при напылении необходимо уменьшить воздействие ударной волны на обрабатываемую поверхность, что достигается путем увеличения дистанции напыления [90].

3. Дистанция напыления. Дистанция напыления (расстояния от среза ствола до подложки) влияет на толщину покрытия. Варьируя дистанцию напыления в диапазоне 5–10 см, было экспериментально определено оптимальное расстояние от среза ствола до подложки. Полученные данные приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

	Расстояние до подложки, см	Толщина напыляемого покрытия, мкм				
№ режима		Фракция	Фракция	Фракция		
		0,1–10 мкм	1-20 мкм	20-300 мкм		
1	5	10	10	80		
2	7	50	80	150		
3	10	10	70	120		

Влияние дистанции напыления на толщину покрытия

Из полученных экспериментальных данных видно, что для всех фракций оптимальная дистанция напыления была равна 7 см.

4. Соотношение расходов газов (состав рабочей взрывчатой смеси). При разработке оптимальных режимов важную роль играет также соотношение расхода кислорода к пропанобутановой смеси. Основываясь на опыте предыдущих экспериментов, расход кислорода был 70 л/ч (показания ротаметра РМ 4.0 – 70 ед.). Изменение режимов напыления производилось регулировкой подачи пропанобутановой смеси по трем фиксированным точкам: 35 ед., 50 ед., 65 ед. (измерительным прибором являлся ротаметр РМ 2.5), что соответствует 90, 150 и 200 л/ч соответственно.

Соответствие расходам пропанобутановой смеси к скоростям детонационно-газового потока на срезе ствола ДГН-установки было определено по времяпролетной методике с использованием датчиков ионизации: расходу смеси в 35 ед газового ротаметра соответствовала скорость 900 м/с, 50 ед – 1 100 м/с и 65 ед – 1 600 м/с. Результаты определения скоростей потока от расхода пропанбутановой смеси приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

	Расход пропано-	Толщина напыляемого покрытия, мкм				
№ режима	бутановой смеси, ед. по ротаметру / л/ч	Фракция Фракция 0,1–10 мкм 1–20 мкм		Фракция 20–300 мкм		
1	35 / 90	_	-	60		
2	50 / 150	20	30	150		
3	65 / 200	50	80	120		

Влияние соотношения расходных газов на толщину покрытия

Исходя из полученных данных, для напыления фракций 0,1–10 и 1–20 мкм использовался оптимальный режим напыления № 3, а для более крупной фракции 20–300 мкм – режим № 2.

5. Толщина напыляемого слоя за один цикл. Процесс ДГН носит импульсный характер, и покрытие формируется из последовательно напыляемых слоев за один цикл, толщина которых существенно зависит от размера исходных частиц. На рис. 2.29 приведена экспериментально полученная зависимость толщины напыляемого слоя от количества циклов для всех исследованных размерных групп. Толщина покрытий замерялась через каждые 50 циклов.



Рис. 2.29. Зависимость толщины покрытия от количества циклов напыления

При напылении частиц размерной группы 0,1–10 мкм наблюдался линейный рост покрытия в диапазоне 50–100 мкм при увеличении количества циклов от 50 до 150. При дальнейшем увеличении количества циклов до 300 толщина покрытия не изменялась и не превышала 100 мкм. Для второй размерной группы частиц (1– 20 мкм) зависимость толщины покрытия от количества циклов напыления имеет подобный вид, однако максимальная толщина покрытия увеличивается практически в 2 раза и достигает 200 мкм. При напылении частиц третьей размерной группы 20–300 мкм уже за 150 циклов толщина покрытия превышает 200 мкм, а затем практически не изменяется и составляет 225 мкм.

Таким образом, варьируя различные технологические параметры, были получены покрытия с оптимальными физико-механическими

характеристиками. Технологические параметры установки ДГН «Катунь-М», используемые в работе, были следующие. Расстояние от среза ствола до подложки 7 см; частота циклов 4 Гц; число циклов 200–300; расход рабочих газов: кислород 70 л/ч, пропан-бутан 150– 200 л/ч. Для напыления покрытий в качестве исходного порошка использовался биологический ГА (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>) трех размерных фракций, полученных с помощью классификатора КЦЕ-2.

# 2.4.2. Морфология, фазовый и элементный состав кальцийфосфатных покрытий, полученных методом детонационно-газового напыления

С целью получения покрытий с оптимальными характеристиками было изучено влияние гранулометрического состава порошка ГА на морфологию, фазовый и элементный состав покрытий. На рис. 2.30 представлены РЭМ-изображения и соответствующие гистограммы распределения по размерам порошка ГА для всех исследуемых фракций.

Гистограммы распределения частиц ГА имеют одномодальный характер. Анализ гистограмм позволил выделить три размерные фракции частиц ГА: 0,5–10, 1–20 и 20–300 мкм [95–97]. Для первой фракции основная доля частиц имеет размер 1–3 мкм (рис. 2.30, *г*), для второй – 3–5 (рис. 2.30, *д*), и для третьей – 50–100 (рис. 2.30, *е*). Результаты количественных измерений для порошковой смеси частиц ГА приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Фракции частиц	Размер частиц порошка ГА, мкм		Размер частиц ГА в покрытии, мкм			Пористость,	
ГА, мкм	$D_{\rm max}$	$D_{\min}$	$D_{\rm cp} \pm {\rm SE}$	$D_{\rm max}$	$D_{\min}$	$D_{\rm cp} \pm {\rm SE}$	/0
0,5–10	9,24	0,42	$2,\!04\pm0,\!09$	9,03	0,88	$3,42 \pm 0,32$	5
1-20	18,84	1,48	$5,24 \pm 0,17$	20,63	1,24	$5,34 \pm 0,37$	3
20-300	313,78	20,39	$65,77 \pm 4,5$	292,55	22,68	$77,04 \pm 7,72$	1

Результаты количественных измерений частиц порошковой смеси ГА и покрытий, полученных методом ДГН



Рис. 2.30. РЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц ГА по размерам для фракций, мкм: *a* – 0,5–10; *б* – 1–20; *в* – 20–300

Полученные фракции ГА были использованы для напыления покрытий методом ДГН с использованием оптимальных технологических режимов, описанных ранее. На рис. 2.31 приведены РЭМ-изображения покрытий и соответствующие гистограммы распределения по размерам порошка ГА для всех исследуемых фракций. Анализ гистограмм и данных табл. 2.6 показывает, что закономерности распределения частиц ГА в покрытия для всех размерных фракций сохраняются несмотря на то, что в процессе напыления наблюдаются незначительное оплавление частиц ГА (рис. 2.31, *a*), а также их конгломерация (рис. 2.31, *б*, *в*) [95, 96].

Покрытия состоят из частиц ГА, которые, как правило, плотно примыкают друг к другу, и лишь в отдельных случаях формируются полости (поры), по-видимому, вызванные локальным разогревом в данной области, что приводит к неоднородности покрытия по толщине и повышению пористости. Необходимо отметить, что такие поры в покрытии формируются только для двух размерных фракций 0,5–10 (рис. 2.32, *a*) и 1–20 мкм (рис. 2.32, *б*).





Рис. 2.31. РЭМ-изображения кальцийфосфатных покрытий, полученных методом ДГН, и гистограммы распределения частиц ГА в покрытиях по размерам для фракций, мкм: *a* – 0,5–10; *б* – 1–20; *в* – 20–300



Рис. 2.32. Поры в кальцийфосфатных покрытиях, полученных методом ДГН: *а* – фракция 0,5–10 мкм; *б* – фракция 1–20 мкм

При напылении частиц ГА третьей фракции 20–300 мкм покрытия практически не содержат пор и его пористость не превышает 1%.

Кальцийфосфатные покрытия и порошок ГА имеют идентичный фазовый и элементный состав, о чем свидетельствуют данные характеристических спектров рентгеновского излучения (рис. 2.33) и рентгенофазового анализа (рис. 2.34).



Рис. 2.33. Энергодисперсионные рентгеновские спектры частиц ГА (a) и покрытий на их основе ( $\delta$ ), полученных методом ДГН; фракция 20–300 мкм

В табл. 2.7 приведены данные элементного анализа и соотношения Са / Р с использованием характеристических спектров рентгеновского излучения с учетом ZAF-коррекции. Основными элементами являются кислород, фосфор и кальций; примесей других элементов, не свойственных ГА, не обнаружено.

Таблица 2.7

						Coo	тно-		
Фракции		Элементы*, ат. %						ше	ние
частиц ГА,								Ca	/ P
МКМ	П	орошок Г	Ϋ́A		СаР по	крытие		ГА	CaD
	Ca	Р	0	Ca	Р	0	Ti	IA	Car
0.5.10	$22,95 \pm$	$14,07 \pm$	$62,98 \pm$	20,18 ±	13,23 ±	58,83 $\pm$	7,76 $\pm$	1.62	1 52
0,5–10	1,23	0,76	2,73	1,09	0,7	2,43	0,54	1,05	1,33
1 20	$22,65 \pm$	13,73 ±	$65,62 \pm$	$20,79 \pm$	$12,76 \pm$	59,93 $\pm$	$6,52 \pm$	1 65	1.62
1-20	1,18	0,68	3,28	1,12	0,63	2,98	0,34	1,05	1,05
20. 200	$23,23 \pm$	$13,82 \pm$	$62,95 \pm$	$23,95 \pm$	$14,17 \pm$	$61,88 \pm$		1 (0	1 (0
20-300	1,62	0,72	2,98	1,29	0,87	3,07	-	1,08	1,09

Элементный анализ порошковой смеси ГА и покрытий, полученных методом ДГН

\* Элементный анализ, полученный с использованием характеристического рентгеновского излучения, не учитывает наличия атомов водорода в структуре ГА, но поскольку вклад атомной массы водорода в общую массу молекулы незначительный, то ею в ходе анализа можно пренебречь.



Рис. 2.34. Рентгенограммы покрытий, полученных методом ДГН порошка ГА фракций: a - 0,5-10 мкм; 6 - 1-20 мкм; e - 20-300 мкм;  $\Box - Ca_{10}(PO_4)(OH)_{2,\circ} - Ti$ 

В то же время при напылении фракций 0,5–10 и 1–20 мкм в покрытиях присутствует незначительное количество титана, которое свидетельствует о неоднородности покрытий. Соотношение Са / Р в порошковой смеси составляет 1,63–1,69, что соответствует ГА. В покрытиях Са / Р немного ниже для 1-й и 2-й размерных групп и составляет 1,53–1,63, для 3-й группы – 1,69.

На рис. 2.34 приведены типичные рентгенограммы покрытий, сформированных ДГН порошка ГА фракций для всех исследуемых фракций. Основной фазой в покрытии является ГА. Однако в случае напыления частиц ГА размерных групп 0,5–10 и 1–20 мкм на рентгенограммах наблюдаются линии, соответствующие фазе титана. Это связано с неоднородностью покрытия по толщине, что также подтверждают результаты исследования морфологии поверхности (рис. 2.31). В случае использования размерной группы ГА 20–300 мкм покрытия фазовый состав представлен только ГА.

Таким образом, исследование влияния гранулометрического состава порошка ГА на морфологию, фазовый и элементный состав покрытий показало, что однородные по толщине и фазовому составу покрытия можно получить, используя порошковую смесь ГА размерной фракции 20–300 мкм.

Влияние гранулометрического состава порошка ГА на физико-механические характеристики покрытий будут рассмотрены ниже.

# 2.4.3. Физико-механические характеристики кальцийфосфатных покрытий, полученных методом детонационно-газового напыления

Результаты исследования влияния гранулометрического состава ГА на физико-механические характеристики кальцийфосфатных покрытий, полученных методом детонационно-газового распыления, представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Сройство кол	Фракции порошка ГА, мкм			
Своиства кальциифосфатных покрытии		0,5–10	1-20	20-300
Шероховатость,	Без пескоструйной обработки	2,56	4,27	5,62
мкм С пескоструйной обработкой		3,56	4,74	6,24
Альория МПо	Без пескоструйной обработки	5	3	2
Адгезия, Імпа	С пескоструйной обработкой	24	18	12
Толщина, мкм	100	150	200	

#### Свойства кальцийфосфатных покрытий, полученных методом ДГН порошка ГА различных фракций

Показано, что шероховатость и адгезионная прочность покрытий в значительной степени зависят от размерных фракций порошка. Так, при распылении частиц фракции 0,5-10 мкм шероховатость поверхности покрытий составляет 2,56 мкм по R<sub>a</sub>, что соответствует 5-му классу. При увеличении размера частиц до диапазона 1-20 мкм наблюдается рост значений шероховатости до 4,27 мкм, а при напылении частиц ГА размером 20-300 мкм шероховатость достигает 5,62 мкм (4-й класс). В то же время адгезионная прочность покрытий, нанесенных методом ДГН, не превышает 5 МПа, что недостаточно для их эксплуатации. Поэтому перед нанесением покрытий было предложено проводить предварительную обработку поверхности титана, включающую пескоструйную обработку порошком окиси алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) фракцией 250-380 мкм и химическое травление в кислотном травителе, нагретом до температуры кипения, на основе 30%-ного раствора соляной кислоты и 60%-ного раствора серной кислоты [62, 98]. РЭМ изображения показали, что поверхность титана после пескоструйной обработки имеет ярко выраженный рельеф (рис. 2.35, а).

Последующее химическое травление позволяет сформировать многоуровневую поверхность с высокопористой структурой (30–50%) и размерами пор 2–5 мкм (рис. 2.35, б), что дает возмржность повысить адгезионную прочность покрытия к подложке.

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 2.35. РЭМ-изображения поверхности титана: *а* – после пескоструйной обработки; *б* – после последующего кислотного травления

Было установлено, что предварительная подготовка поверхности приводит к повышению адгезионной прочности покрытий в 3– 5 раз и составляет 12–24 МПа в зависимости от размерной фракции (табл. 2.8). Шероховатость покрытий, нанесенных на предварительно подготовленную поверхность, также увеличивается. Более сильное, чем подготовка поверхности, влияние на шероховатость оказывает размер частиц.

## Заключение

Выполнено сравнительное исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на морфологию, микроструктуру, фазовый и элементный состав, а также физико-механические характеристики кальцийфосфатных покрытий, полученных на поверхности титана и циркония, легированного ниобием, в электролите на основе ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната кальция. Показано, что варьирование напряжения микродугового оксидирования позволяет получить покрытия на поверхности титана и циркония с различными физико-химическими характеристиками, что связано с разными электрофизическими характеристиками подложек и пассивирующих оксидных пленок на их поверхности. Установлен рабочий диапазон напряжений микродугового процесса, позволяющий формировать кальцийфосфатные покрытия на подложке из титана – 150–400 В, а на подложке из циркония – 150–300 В, и оптимальный диапазон 200–250 В для обоих подложек, обеспечивающий формирование покрытий с наилучшими характеристиками.

Увеличение напряжения микродугового оксидирования приводит к линейному росту толщины, массы и параметра шероховатости, а также размеров структурных элементов – сферолитов и пор покрытия. Кальцийфосфатные покрытия на цирконии обладают более развитым рельефом поверхности ( $R_a = 0,6-11$  мкм), в то же время они более плотные и имеют низкую пористость (10–15%) и меньший размер пор (0,5–1,8 мкм). Покрытия на титане обладают более высокой пористостью (20–25%), большим размером пор (1,5–13 мкм) и большей однородностью ( $R_a = 1,9-6$  мкм) в сравнении с покрытиями на цирконии. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на титане после нанесения находятся в рентгеноаморфном состоянии, в то время как покрытия на цирконии имеют кристаллическую структуру и состоят из CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Адгезионная прочность покрытий к подложке из титана в 1,5–2 раза выше, чем к подложке из циркония.

Исследование влияния гранулометрического состава порошка ГА на морфологию, фазовый и элементный состав, шероховатость и адгезионную прочность покрытий к подложке позволило получить покрытия методом детонационно-газового напыления с оптимальными физико-механическими свойствами. Было показано, что при напылении частиц ГА размерных фракций 0,5–10 и 1–20 мкм формируются покрытия, неоднородные по толщине, фазовому и элементному составу, которые имеют сквозные поры в покрытии и обнажают подложку. Шероховатость таких покрытий составляет 2,56–4,5 мкм по  $R_a$  (5-й класс). Установлено, что однородные по толщине и фазовому составу покрытия, содержащие только ГА с шероховатостью  $R_a = 5,62-6,24$  мкм (4-й класс), формируются при напылении частиц ГА размером в интервале 20–300 мкм. Предложено перед нанесением покрытий методом ДГН

проводить предварительную подготовку поверхности титановой подложки, включающую пескоструйную обработку и химическое травление, что позволяет повысить адгезионную прочность покрытия к подложке в 3–5 раз.

#### Литература

- 1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. : Наука, 2005. 204 с.
- 2. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация / пер. с нем. ; под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск : Ветер, 2007. 137 с.
- 3. Ван Ведер Д.Р. Фосфор и его соединения. М. : Изд-во иностр. лит., 1962. 687 с.
- 4. Синтезы неорганических соединений / под ред. У. Джолли. М. : Мир, 1967. Т. 2. С. 440.
- 5. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 1. С. 15.
- 6. *Dorozhkin S.* Calcium orthophosphates // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 1061–1095.
- Dorozhkin S. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine // Materials. 2009. Vol. 2. P. 399–498.
- 8. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск : STT, 2001. 480 с.
- 9. Лясников В.Н. Свойства плазмонапыленных порошковых покрытий // Перспективные материалы. 1995. № 4. С. 61–67.
- Патент РФ № 2283364. Способ плазменного напыления покрытий // Бекренев Н.В., Лясников В.Н., Трофимов Д.В. Опубл. 10.09.2006.
- 11. Климёнов В.А., Иванов А.Б., Карлов А.В. и др. Структура и фазовый состав апатитовых покрытий на имплантатах при плазменном напылении // Перспективные материалы. 1997. № 5. С. 44–49.
- 12. Prevey P. X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings // J. Thermal Spray Tech. 2000. Vol. 9, № 3. P. 369–376.
- 13. Бутовский К.Г., Лясникова А.В., Лепилин А.В., Пенкин Р.В., Лясников В.Н. Электроплазменное напыление в производстве внутрикостных имплантатов. Саратов : Саратов. гос. техн. ун-т, 2006. 200 с.

#### Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

- 14. Фомин А.А., Лясников В.Н. Плазменное напыление гидроксиапатитовых покрытий титановых имплантатов с нагревом // Технология металлов. 2008. № 9. С. 26–28.
- Roger K.D., Etok S.E. Structural characterisation of apatite coatings // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5747–5754.
- 16. De Sena L.A., de Andrade M.C., Rossi A.M., Soares G.D.A. Hydroxyapatite deposition by electroforesis on titanium sheets with different surface finishing // J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater). 2002. Vol. 60, № 1. P. 1–7.
- 17. *Петцольд А., Пештман Г.* Эмаль и эмалирование : справочник. М. : Металлургия, 1990. 574 с.
- Pietters Y., Verbeeck R.M. Carbonate incorporation in homogeneously precipitated calcium hydroapatite obtained by hydrolysis of octacalciumphosphate // 12<sup>th</sup> European conference on biomaterialse. Porto, Portugal. 1995. P. 78.
- 19. Aves E.P., Estevez G.F. Hydroxyapatite coating by sol-gel on Ti-6Al-4V alloy as drug carrier // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 20. P. 543-547.
- 20. *Kim H.-W., Kim H.-E., Knowles J.C.* Improvement of hydroxyapatite solgel coating on titanium with ammonium hydroxide addition // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, № 1. P. 154–159.
- 21. Антонова О.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Ферро Д., Баринов С.М. Биомиметическое нанесение наноструктурированных фосфатно-кальциевых покрытий на титан // Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 44–47.
- 22. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 2907–2915.
- Chen X., Nouri A., Li Yu. Effect of surface roughness of Ti, Zr and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid // Biotechnol. Bioeng. 2008. Vol. 101, № 2. P. 378–387.
- 24. Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1996.
- 25. Boyd A.R., Meenan B.J., Leyland N.S. Surface characterisatuon of the evolving nature of ratio-frequency (RF) magnetron sputter deposited calcium phosphate thin films after exposure to physiological solution // Surface and Coating Technology. 2006. № 200 (20–21). P. 6002–6013.
- 26. Swann S. Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. № 5 (4).

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 27. Пичугин В.Ф., Ешенко Е.В., Сурменев Р.А., Шестериков Е.В., Твердохлебов С.И., Рябцева М.А., Сохорева В.В., Хлусов И.А. Применение высокочастотного магнетронного распыления для формирования на поверхности титана тонких кальцийфосфатных биосовместимых покрытий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 11. С. 67–72.
- 28. Аронов А.М., Пичугин В.Ф., Ешенко Е.В., Рябцева М.А., Сурменев Р.А., *Твердохлебов С.И.* Тонкие кальцийфосфатные покрытия, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления и перспективы их применения в медицинской технике // Медицинская техника. 2008. № 3. С. 18–22.
- 29. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А. и др. Кальцийфосфатные покрытия, созданные методом ВЧ-магнетронного распыления гидроксиапатита: остеогенный потенциал *in vivo* и *in vitro* // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 2. С. 101–106.
- 30. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал технической физики. 2000. № 26 (21). С. 53–60.
- 31. А.с. № 1045491(СССР). Способ нанесения детонационного покрытия // Авт. изобрет. Ю.Н. Тюрин, А.П. Арбузов.
- 32. А.с. № 551053 (СССР). Установка для детонационного напыления порошковых материалов // Авт. изобрет. В.А. Попов, Э.А. Миронов.
- 33. Конторовский З.З., Федько Ю.П., Амлинский Р.А., Неделько В.Е. Система автоматизированного управления процессом детонационного напыления // Технология автомобилестроения. 1981. № 6. С. 10–13.
- 34. *Яковлев В.И.* Экспериментально-диагностический комплекс для исследования порошковых СВС-материалов при детонационно-газовом напылении : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2003.
- 35. *Мамаев А.И., Мамаева В.А.* Сильнотоковые процессы в растворах электролитов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. 255 с.
- 36. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М. : ЭКОМЕТ, 368 с.
- 37. Суминов И.В., Белкин П.Ф., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов : в 2 т. / под общ. ред. И.В. Суминова. М. : Техносфера. Т. 1. 464 с.; Т. 2. 512 с.
- 38. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток : Дальнаука, 1997. 186 с.

#### Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

- 39. Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Tolkacheva T.V., Piguzov A.I. Formation of Bioactive Coatings with Micro-plasma Technique for Medical Use // Proceedings of 9<sup>th</sup> International conference on modification of materials with particle beams and plasma plows. 21–26 September 2008. P. 600–603.
- 40. Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Шашкина Г.А. Исследование морфологии и физико-химических параметров микродуговых кальцийфосфатных покрытий при их растворении в биологической жидкости // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. Спецвыпуск. С. 205–208.
- 41. *Хлусов Й.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А.* Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2007. 149 с.
- 42. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М. : Наука, 1977. 184 с.
- 43. Мамаева В.А., Мамаев А.И., Выборнова С.Н., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И. Исследование процесса формирования биоактивных покрытий на титане и его сплавах в импульсном микроплазменном режиме // Перспективные материалы. 2005. № 1. С. 52–58.
- 44. Мамаев А.И., Выборнова С.Н., Мамаева В.А. Получение биокерамических покрытий на титане методом микродугового оксидирования и исследование их свойств // Перспективные материалы. 1998. № 6. С. 31–37.
- 45. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Хлусов И.А., Поженько Н.С., Карлов А.В. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 123–126.
- 46. Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане // Перспективные материалы. 2005. № 1. С. 41–46.
- 47. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Кальцийфосфатные биоактивные покрытия на титане // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 47–57.
- 48. Легостаева Е.В., Кряжева Е.Г., Шаркеев Ю.П., Уваркин П.В. Исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на физико-химические свойства кальцийфосфатных покрытий на титане // Перспективные материалы. 2011. Спецвыпуск. № 13. С. 456–464.
- 49. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I., Mironov I.V., Legostaeva E.V., Khlusov I.A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Effect of

parameters of microplasma modes and electrolyte composition on characteristics of calcium phosphate coatings on pure titanium for medical use // Surface & Coatings Technology. 2010. № 205. P. 1723–1729.

- 50. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. 1983. № 7, вып. 3. С. 31–34.
- 51. *Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П. и др.* Микродуговое оксидирование // Вестник МГТУ. Серия Машиностроение. 1993. № 1. С. 34.
- 52. Патент РФ № 2263164. Способ нанесения защитных покрытий на алюминий и его сплавы // Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л. Опубл. 27.10.2005. Бюл. № 30.
- 53. Патент РФ № 2263163. Способ плазменно-электролитического оксидирования вентильных металлов и сплавов // Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Опубл. 27.04.2005. Бюл. № 12.
- 54. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М., Людин В.Б., Романовский Е.А., Беспалова О.В., Куликаускас В.С., Дунькин О.Н., Семенов С.В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменноэлектролитической обработке вентильных металлов // Известия АН. Серия физическая. 2000. Т. 64, № 4. С. 763–766.
- 55. Патент РФ № 2158189. Покрытие на имплантат из титана и его сплавов // Гузеев В.В., Верещагин В.И., Иванова Л.Р., Карлов А.В. Опубл. 27.10.2000. Бюл. № 28.
- 56. Патент РФ № 2154463. Покрытие на имплантат из титана и его сплавов и способ его нанесения // Карлов А.В., Шахов В.П., Игнатов В.П., Верещагин В.И., Налесник О.И. Опубл. 20.08.2000. Бюл.
- 57. Патент РФ № 2159094. Способ нанесения покрытия на имплантат из титана и его сплавов // Карлов А.В., Шахов В.П., Игнатов В.П., Верещагин В.И. Опубл. 20.11.2000.
- 58. Патент РФ № 2206642 // Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н. Способ модифицирования поверхности медицинских изделий (варианты). Опубл. 20.06.2003.
- 59. Патент РФ № 2077612. Способ нанесения покрытия на вентильные металлы и их сплавы // Мамаев А.И., Рамзанова Ж.М., Савельев Ю.Д., Бутягин П.И. Опубл. 20.04.1997.
- 60. Патент РФ № 22219094. Способ нанесения покрытия на имплантат из титана и его сплавов // Игнатов В.П., Верещагин В.И., Шахов В.П., Мишунина Н.В., Петровская Т.С. Опубл. 20.01.2004. Бюл. № 2.

#### Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

- 61. Патент РФ № 2291918. Кальцийфосфатное покрытие на титане и титановых сплавах и способ его нанесения // Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. Опубл. 20.01.2007. Бюл. № 2.
- 62. Патент РФ № 2385740 Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения // Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачёва Т.В., Толмачёв А.И., Уваркин П.В. Опубл. 10.04.2010. Бюл. № 10.
- 63. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu., Khlusov I.A., Kashin O.A. The structure and physical and mechanical properties of novel biocomposite material «nanostructured titanium-calcium-phosphate coating» // Composite Interfaces. 2009. № (16). P. 535–546.
- 64. А.с. 526961 СССР (H0IG 9/24). Способ формовки анодов электрических конденсаторов // Марков Г.А., Маркова Г.В. Опубл. в бюл. № 32. 1976.
- 65. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В., Бардин И.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. 2006. Т. 42, № 2. С. 173–184.
- 66. Мамаев А.И., Рамазанова Ж.М., Бутягин П.И. Диффузионная модель образования градиентных оксидных покрытий в микроплазменном режиме // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 3. С. 18–22.
- 67. *Магурова Ю.В., Тимошенко А.В.* Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 4. С. 414–418.
- Yerokhin A.L., Snishko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // J. Physics D: Applied Physics. 2003. Vol. 36. P. 2110–2120.
- 69. *Мамаев А.И.* Физико-химические закономерности сильнотоковых процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности : дис. ... д-ра хим. наук. Томск, 1999. 384 с.
- 70. *Бутягин П.И.* Закономерности образования композиционных оксидных покрытий в растворах при прохождении токов большой плотности : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1999. 178 с.
- 71. Хохряков Е.В., Бутягин П.И., Мамаев А.И. Механизм роста покрытия на стадии микроплазменных разрядов // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 2. С. 57–60.
- Yerokhin A.L., Snishko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Misnyakin D.O., Matthews A. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions // Electrochimika. 2004. Vol. 49. P. 2085–2095.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 73. Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И. Получение износостойких функциональных оксидных покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 2. С. 67–69.
- 74. Мамаев А.И., Чеканова Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Получение аноднооксидных декоративных покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 4. С. 41–44.
- 75. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. О строении поверхности покрытий, формируемых анодно-искровым методом // Защита металлов. 2004. Т. 40, № 4. С. 393–399.
- 76. Патент РФ № 2233177. Способ получения кальцийфосфатных порошков // Карлов А.В., Хлусов И.А. Опубл. 27.07.2004.
- 77. Патент РФ № 2348744. Способ нанесения кальцийфосфатного покрытия на имплантаты из титана и его сплавов // Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Нистратова М.В. Опубл. 10.03.2009. Бюл. № 7.
- 78. Патент РФ № 2363775. Способ получения покрытий на изделиях, выполненных из титана и его сплавов // Иванов М.Б., Волковняк Н.Н., Колобов Ю.Р. Опубл. 10.08.2009, бюл. № 22.
- 79. Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г. Физико-химические и биологические свойства микродуговых кальцийфосфатных биопокрытий на титане и цирконии // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 2. С. 18–25.
- 80. Legostaeva E.V., Kryazheva E.G., Kulyashova K.S., Uvarkin P.V., Sharkeev Yu.P. Comparative Investigations of the Influence of Electrical and Physical Parameters of Micro-arc Oxidation on the Physical and Mechanical Properties of Coatings Based on Calcium Phosphates on Titanium and Zirconium Surfaces // Proceedings of 10<sup>th</sup> CMM Proceedings. Beam and plasma nanoscience and nanotechnology. September 19–24, 2010. P. 740– 743.
- 81. Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г. Физико-химические и биологические свойства микродуговых кальцийфосфатных биопокрытий на титане и цирконии // Сборник материалов II Всероссийского совещания «Биоматериалы в медицине». 2 декабря 2011 г., г. Москва. М.: ИМЕТ, 2011. С. 23–24.
- 82. Вульф Б.К., Борщевский С.М. Титан в электронной технике. М. : Энергия, 1975. 184 с.

#### Глава 2. Биопокрытия на основе биологического гидроксипатита

- Физические величины : справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. ; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 84. Крюков И.И., Нестерова Е.В., Рыбин В.В., Рыбников А.И. Межзеренные выделения в технически чистом титане // Физика металлов и металловедение. 1984. Т. 57, вып. 1. С. 194–197.
- 85. Ушаков С.С., Власова И.Г., Киевская Н.Х., Колодкина Г.И., Паршикова Г.Е., Пламадяла Н.В. Особенности микросегрегаций примесных и легирующих элементов в α-сплавах титана // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 52, вып. 4. С. 880–882.
- 86. *Кулик А.Я.* Газотермическое напыление композиционных покрытий. Л.: Машиностроение ; Ленингр. отделение, 1985. 199 с.
- 87. *Кудинов В.В., Иванов В.М.* Нанесение плазмой тугоплавких покрытий М.: Машиностроение, 1981. 192 с.
- 88. Шоршоров М.Х. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. М. : Наука, 1978. 224 с.
- Астахов Е.А., Краснов А.Н. Исследование технологических процессов детонационного нанесения покрытий из порошковых материалов // Защитные покрытия на металлах. Киев : Наукова думка, 1971. С. 73–86.
- 90. Богуслаев В.А., Долматов А.И., Жеманюк П.Д., Кулагин А.И., Михайлуца В.Г., Симоненко В.А. Детонационное нанесение покрытий на детали авиадвигателей и технологического оснащения с последующей магнитно-абразивной обработкой. Запорожье : Дека, 1996. 366 с.
- 91. Лившиц М.И., Орлов А.В., Пересада И.Д. и др. Универсальный комплекс для детонационно-газового напыления покрытий // Сварочное производство. 1981. № 3. С. 36–37.
- 92. Харламов Ю.А., Писклов Д.И., Рябошапко Б.Л. Оптимизация детонационно-газовой установки для нанесения покрытий // Защитные покрытия на металлах. 1982. Вып. 16. С. 62–64.
- 93. Гуляев П.Ю., Яковлев В.И., Тищенко А.И. и др. Оптимизация режимов двухфазного потока при детонационном восстановлении и упрочнении деталей // Материалы научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении». Пенза, 1998. С. 72–78.
- 94. Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Yakovlev V.I., Uvarkin P.V., Kryazheva E.G. Formation of calcium-phosphate biocoatings by method of detonation gas spraying and its properties // Proceeding of the second Asian Symposium on Advanced Materials. 2009. P. 305–308.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 95. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Хлусов И.А., Терлеева О.П., Яковлев В.И. О роли физико-химических характеристик поверхности кальцийфосфатных покрытий в биологической совместимости имплантатов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии в стоматологии и импланталогии». Саратов, 2010. С. 9–13.
- 96. Ситников А.А., Яковлев В.И., Попова А.А., Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В. Подготовка исходного порошка гидроксиапатита кальция для детонационно-газового напыления на титановую основу // Ползуновский вестник. 2012. № 1/1. С. 269–272.
- 97. Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Uvarkin P.V., Kryazheva E.G. Structure and properties of calcium-phosphate biocoatings on the nanostructured titanium // Proceeding of the second Asian Symposium on Advanced Materials. October 11–14, 2009. Shanhai, China. P. 58–61.

# Глава 3. СИНТЕЗ БИОПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

В предыдущей главе были рассмотрены кальцийфосфатные покрытия на основе биологического гидроксиапатита (ГА), полученного из костей крупного рогатого скота [1]. Однако в последнее время отмечается, что применение биологического ГА имеет ряд недостатков, основными из которых являются риск передачи инфекций и потенциальная иммуногенность из-за чужеродного материала, а также содержание тяжёлых металлов, которым свойственно накапливание в костях животного [2]. Эту проблему можно решить при помощи использования химически чистого синтезированного ГА, который имеет ряд преимуществ, в том числе в этическом и медицинском аспектах. Ниже будут рассмотрены основные методы синтеза ГА, возможность его использования в качестве компонента электролита для МДО, а также синтез трикальцийфосфата и гидроксиапатита в процессе МДО и ПЭО.

# 3.1. Синтез гидроксиапатита

#### 3.1.1. Методы синтеза гидроксиапатита

В зависимости от типа реакций и условий синтеза ГА, при которых данные реакции протекают, предложено несколько классификаций методов синтеза ГА. В своих обзорах С. Дорожкин [3–5] делит методы синтеза на две основные группы: твердофазные методы (solid-state reactions) и «мокрые» методы (wet methods). Последние, в свою очередь, включают методы осаждения, гидротермальные методы и гидролиз ортофосфатов кальция, отличных от ГА. Также автор выделяет безводные методики синтеза (с использованием спиртовых растворов кальция (Ca(OEt)<sub>2</sub>, где Et – этил-) и ортофосфорной кислоты [6]; механохимический синтез смесей сухих веществ оксида кальция CaO и гидрофосфата кальция дигидрата CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [7]; электрохимический метод, позволяющий получить наноразмерный ГА [8].

Наиболее распространённой считается классификация методов синтеза ГА, предложенная С.М. Бариновым [9, 10]. Согласно ей все методы можно разделить на три группы: осаждение из растворов («мокрый» метод), твердофазный синтез («сухой» метод) и гидротермальный синтез. Согласно классификации, предложенной авторами [11, 12], методы синтеза ГА делят на четыре группы: осаждение из водных растворов, осаждение из органических растворителей, твердофазный синтез и гидротермальный синтез. На наш взгляд, наилучшей классификацией, учитывающей специфику реакций, лежащих в основе процесса, является последняя.

Твердофазные («сухие») методы [13–17], которые предполагают получение ГА путем применения твердофазных реакций и диффузионных процессов в результате прокаливания при 1 000– 1 300°С смесей соединений, содержащих ионы кальция и фосфатионы в определенных количествах. В качестве источника ОНгрупп используют атмосферу паров воды. Один из примеров «сухого» синтеза – это способ получения ГА из солей щелочноземельных металлов (Са, Sr или Ва) и ортофосфорной кислоты. Другой пример твердофазного синтеза ГА – прокаливание смесей Са<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и CaCO<sub>3</sub>, CaHPO<sub>4</sub> и CaO при 900– 1 300°С в присутствии паров воды.

Примером реакции, лежащей в основе твердофазного метода синтеза ГА, является следующая часто применяемая реакция [14]:

 $6CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 4 CaCO_3 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 14H_2O + 4CO_2\uparrow (3.1)$ 

«Сухие» методы считаются стандартными для образования ГА стехиометрического состава с соотношением Са / P = 1,67, но они требуют много времени и энергозатрат, так как необходимы высокие температуры для синтеза. Кроме того, с помощью этих методов трудно достичь гомогенности продуктов реакции.

Гидротермальные методы [18–20] включают реакции, проходящие при высоких давлениях и температурах и требующие дорогостоящей аппаратуры. В качестве исходных материалов применяют карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) с фосфатом аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), нитрат кальция (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) с гидрофосфатом аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) в водном растворе аммиака, а также пирофосфат кальция (Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) с оксидом кальция (CaO) и водой.

В качестве примера реакции, лежащей в основе гидротермального синтеза ГА, можно привести следующую [18]:

$$3Ca_2P_2O_7 + 4CaO + H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$
 (3.2)

Введение в реакционную смесь жидкого раствора аммиака увеличивает скорость реакции [19]. Гидротермальный синтез проводят в золотых капсулах: количество исходных реагентов вместе с водой должно занимать 50–60% от объема автоклава в зависимости от температуры, при которой проводится синтез. ГА, полученный гидротермальным способом, как правило, является очень чистым и высокостехиометричным, однако его синтез требует высоких материальных затрат.

Реакции, основанные на осаждении из растворов органических растворителей, для получения ГА достаточно хорошо известны [21–24]. Большинство этих методов основаны на проведении реакции в среде органического растворителя, хорошо смешивающегося с водой, между растворимыми в данном растворителе соединениями кальция и фосфора. Органический растворитель удаляют из сферы реакции посредством сушки и отжига. В качестве соединений кальция используют четырехводный нитрат, двухводный ацетат, хлорид, бромид, дигидрофосфат кальция. В качестве соединений фосфора используют NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>(K<sub>2</sub>)HPO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P, (CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>3</sub>P, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>POH, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO, а в качестве органических растворителей – низшие спирты  $C_1-C_5$ , включая двухатомные, трехатомные, карбоновые кислоты и др.

В качестве примера реакции, лежащей в основе процесса осаждения ГА из органических растворителей, можно привести следующие [21]:

$$10Ca(OH)_{2} + 6K_{2}HPO_{4} \rightarrow Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2} + 12KOH + 6H_{2}O \quad (3.3)$$
  

$$10Ca(CH_{3}COO)_{2} + (6K_{2}HPO_{4} + 8KOH) \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2} + 20KCH_{3}COO + 6H_{2}O \quad (3.4)$$

Иногда используют методы, отличающиеся от предыдущих тем, что органический растворитель не отжигают, а проводят гидролиз смеси растворов фосфорной кислоты и этилата кальция (Ca(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>), добавляя воду или водный раствор аммиака [22]. ГА, выпавший в осадок, отделяют фильтрованием и сушат в вакуумной сушилке. Такой процесс может быть описан схемой [10]:

$$Ca \xrightarrow{EtOH} Ca(EtOH) \xrightarrow{H_3PO_4} Ca_x (PO_4)_y (EtOH) \xrightarrow{H_2O, t} Ca_5 (PO_4)_3 OH (3.5)$$

Жидкофазные («мокрые», растворные) методы основаны на образовании осадка ГА при реакции осаждения в результате смешивания водных растворов соединений, содержащих ионы кальция ( $Ca^{2+}$ ) и фосфат-ионы ( $PO_4^{3-}$ ), при сохранении рН выше 7 и выдерживании осадка в соответствующих условиях [25–29]. В качестве источников ионов кальция в большинстве случаев используют CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, иногда CaO, а источником фосфора являются H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, а также Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Для регулирования рН часто применяют газообразный аммиак, раствор аммиака или гидроксид натрия (калия). Такие реакции можно разделить:

а) на реакции обмена с участием фосфат-ионов и ионов кальция растворимых солей в щелочной среде:

$$10Ca(NO_3)_2+14KOH+6KH_2PO_4 \rightarrow \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+20KNO_3+12H_2O$$
(3.6),  

$$10Ca(NO_3)_2+6(NH_4)_2HPO_4+8NH_4OH \rightarrow \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+20NH_4NO_3+6H_2O$$
(3.7);

б) на нейтрализацию гидроксида кальция фосфорной кислотой или взаимодействия с солью кальция щёлочи и кислоты:

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$$
 (3.8);

в) гидролиз нерастворимых фосфорно-кальциевых солей с добавлением гидроксил-ионов:

$$3Ca_{3}(PO_{4})_{2}+CaCl_{2}+2H_{2}O \rightarrow Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2}+2HCl$$
 (3.9),  
 $6CaHPO_{4}+4Ca(OH)_{2}\rightarrow Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2}+3H_{2}O$  (3.10)

При использовании «мокрых» способов весьма характерно образование на начальной стадии осадка, несоответствующего стехиометрическому составу ГА. При выдерживании первоначального осадка фосфата кальция в соответствующих условиях в нем возрастает соотношение Са / Р и происходит кристаллизация ГА.

На скорость кристаллизации первичного осадка ГА влияет ряд факторов [10], а именно концентрация исходных солей, скорость перемешивания, pH, температура реакции, время выдерживания и др. Поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать все условия синтеза.

Среди множества «мокрых» методов можно выделить несколько классических, которые с теми или иными изменениями приводятся в большей части российских и зарубежных статей и патентов. Одним из них является метод, основанный на реакции (3.7). Отметим также, что среди всего обилия способов получения ГА предпочтение отдается жидкофазным как наиболее простым, не требующим специальной аппаратуры.

Помимо четырёх описанных групп методов получения ГА, известны и некоторые другие, менее распространённые и используемые. Также в связи с развитием нанотехнологий предложены способы, позволяющие получать ГА с размерами частиц, исчисляемыми нанометрами [8, 21–32].

Таким образом, представленная характеристика большого числа разнообразных способов синтеза ГА показывает, что каждый из них имеет и преимущества, и недостатки. К настоящему времени не найден метод, позволяющий получать однофазный продукт ГА с высокой воспроизводимостью результатов синтеза. Поскольку проблема создания способа промышленного производства ГА остается, поиск новых методов его получения и модернизация известных, отвечающих поставленным требованиям, продолжаются. Следует отметить, что группа жидкофазных методов синтеза ГА не требует дорогостоящего оборудования и высоких энергетических затрат. Именно по этой причине данный метод был выбран в качестве основы для получения ГА и его дальнейшего использования в качестве основного компонента электролита для МДО.

## 3.1.2. Получение и свойства гидроксиапатита

В качестве базовой была взята методика, наиболее близкая к одной из методик, предложенной в работе [33], в которой для получения ГА была использована реакция взаимодействия нитрата кальция (кальция азотнокислого) с гидрофосфатом аммония (аммонием фосфорнокислым двузамещённым) [10, 32, 33]:

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O$$
(3.11)

Для получения достаточно стехиометричного продукта были использованы соответственно 1 и 0,6 М растворы нитрата кальция и гидрофосфата аммония, рН среды 11-12, перемешивание растворов осуществляли в течение 7 ч и старение осадка в течение 17 ч. Для интенсификации процесса формирования ГА было предложено проводить синтез при повышенной температуре  $40 \pm 5^{\circ}$ C. Однако было определено, что при таких условиях синтеза не успевает сформироваться продукт со стехиометрическим составом, близким к ГА, и соотношением Ca / P = 1,67. Поэтому было предложено увеличить время отстаивания осадка в растворе для его дополнительного старения [34, 35]. При увеличении этого времени до 48 ч не наблюдалось значительных изменений в фазовом и элементом составе порошков. После отстаивания растворов в течение соответственно 17 и 48 ч аккуратно сливали маточный раствор, промывали осадок 2-3%-ным раствором аммиака, а затем многократно промывали дистиллированной водой. Получавшуюся после каждого промывания суспензию центрифугировали в течение 10 мин с помощью лабораторной центрифуги СМ-6М при скорости вращения 2 000 об./мин. После последней процедуры промывания осадок методом декантации переносили на фильтр и высушивали

при температуре 90°С в течение 15 ч. После сушки получившийся продукт измельчали в форфоровой ступке в течение 30 мин.

Далее в тексте продукт, полученный по методике, близкой к [33], будем называть продуктом синтеза 1, а сам синтез – «синтез 1»; продукт, полученный по модифицированной методике, – продуктом синтеза 2, а синтез – «синтез 2».

На рис. 3.1 представлены РЭМ-изображения и соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам синтезированных порошков ГА без старения осадка (синтез 1, рис. 3.1, *a*, *c*) и с дополнительным отстаиванием осадка в маточном растворе (синтез 2) (рис. 3.1,  $\delta$ ,  $\partial$ ) и биологического ГА (рис. 3.1,  $\epsilon$ ,  $\hat{e}$ ). Видно, что частицы синтезированного и биологического ГА имеют кристаллическую огранку. Наблюдаются как крупные частицы порошков размером до 0,5 мм, так и более мелкие. Во всех случаях распределение частиц по размерам является одномодальным. Для ГА, полученного в синтезе 1, пик локализован в диапазоне 0-50 мкм. Средний размер частиц продукта синтеза 1 -124 мкм. Продукт синтеза 2 имеет максимум распределения в интервале 100-150 мкм, средний размер частиц немного больше, чем для продукта синтеза 1, и составляет 145 мкм. В обоих случаях для распределений наблюдаются вытянутые «хвосты» в сторону больших значений размеров частиц. Для биологического ГА распределение локализовано в узком интервале 0-200 мкм, а максимум находится в интервале 50–100 мкм.

При синтезе ГА важной задачей является определение атомного соотношения (Са / Р)<sub>ат</sub>. Для стехиометрического ГА это соотношение равно 1,67, поэтому необходимо подобрать условия, при которых происходит образование продукта, наиболее близкого к такому значению атомного соотношения. На рис. 3.2 приведены энергодисперсионные рентгеновские спектры для ГА, полученных вышеуказанными способами. Видно, что основными элементами являются кислород, фосфор и кальций; примесей других элементов, не свойственных ГА, не обнаружено. По результатам элементного анализа, представленным в табл. 3.1, можно судить о степени стехиометрически полученных порошков.



Рис. 3.1. РЭМ-изображения и соответствующие гистограммы распределения частиц ГА по размерам, полученных в результате синтеза 1 (*a*) и синтеза 2 (*б*), и биологического ГА (*b*) [34, 35]



Рис. 3.2. Энергодисперсионные рентгеновские спектры ГА: *а* – продукт синтеза 1; *б* – продукт синтеза 2; *в* – биологический ГА [34, 35]

#### Таблица 3.1

2701017*	Содержание, ат. %					
Элемент	Продукт синтеза 1	Продукт синтеза 2	Биологический ГА			
0	$67,05 \pm 0,42$	$65,08 \pm 0,46$	$64,27 \pm 0,30$			
Р	$14,26 \pm 0,24$	$13,22 \pm 0,27$	$13,96 \pm 0,29$			
Ca	$18,69 \pm 0,13$	$21,7 \pm 0,11$	$21,77 \pm 0,14$			
Ca / P	1,31	1,64	1,56			

Результаты элементного анализа порошков ГА

\* Элементный анализ не учитывает наличия атомов водорода в структуре ГА. Это связано с незначительным вкладом атомной массы водорода в общую массу молекулы, что позволяет пренебречь ею в ходе анализа.

Наиболее близкое к стехиометрическому соотношение (Ca / P)<sub>ат</sub>, равное 1,64, имеет ГА, полученный в результате синтеза 2 (с дополнительным отстаиванием осадка в маточном растворе). Синтез 1 позволяет получить соединение с дефицитом ионов Ca<sup>2+</sup> и стехиометрическим соотношением (Ca / P)<sub>ат</sub>, равным 1,31.

Методом рентгенофазового анализа определён фазовый состав продуктов, полученных в результате синтезов 1 и 2, а также биологического ГА (рис. 3.3). Помимо основной фазы ГА ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) была найдена фаза β-ТКФ ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) в порошке ГА, полученном без дополнительного отстаивания в маточном растворе (более 50 об. %, согласно данным количественного фазового анализа).

Следовые количества β-ТКФ были также обнаружены в продукте синтеза 2 (около 4 об. %). Наличие фазы β-ΤΚΦ  $(Ca_3(PO_4)_2 \beta)$  в синтезированных порошках объясняет заниженное соотношение Са / Р и тем самым несоответствие стехиометрии соединения. РФА порошка БГА выявил только наличие основной фазы ГА Са<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Результаты количественного фазового анализа исследуемых порошков приведены в табл. 3.2. Продукт синтеза 2, дополнительно выдержанный в маточном растворе, на 95,27 об. % состоит из фазы ГА и содержит 4,73 об. % фазы β-Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Продукт синтеза 1 содержит 47,37 об. % фазы ГА и 52,63 об. % фазы β-Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В свою очередь БГА содержит 100% фазы Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.



Рис. 3.3. Рентгенограммы ГА, полученных в результате синтеза 1 (*a*), синтеза 2 (б) и биологического ГА (в): о – Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>;  $\nabla$  – Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  $\beta$  [34, 35]

Таблица 3.2

Фаза	Са <sub>10</sub> (РО <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (ОН) <sub>2</sub> , об. %	Са <sub>3</sub> (РО <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (2β), об. %
Продукт синтеза 1	47,37	52,63
Продукт синтеза 2	95,27	4,73
Биологический ГА	100	_

#### Фазовый состав порошков ГА, об. %

Таким образом, было показано, что увеличение времени старения осадка в маточном растворе приводит к формированию фазы ГА. Наличие следовых количеств фазы  $\beta$ -ТКФ не влияет на ухудшение биологических и физико-химических характеристик продукта, так как  $\beta$ -ТКФ наравне с ГА находит своё применение в качестве материала для замены кости [2, 9, 10].

Важным фактором в исследовании свойств ГА является определение его произведения растворимости. Известно, что растворимость фосфатов кальция в воде зависит от соотношения Ca / P: чем выше соотношение, тем хуже растворимость [2]. По данным растворимости ГА в воде (pH = 7) и в 0,1 М растворах NaCl с добавлением соляной кислоты для регулирования среды при 25°С найдены произведения растворимости (ПР) СГА и БГА. Значения ПР и показателя произведения растворимости (рПР) приведены в табл. 3.3. Известно, что показатель произведения растворимости соотносится с ПР как  $p\Pi P = -lg\Pi P$  [36]. Из результатов, представленных в табл. 3.3, видно, что наименьшим ПР обладает ГА с дополнительным отстаиванием в маточном растворе, что согласуется с данными по элементному анализу (табл. 3.1) - соотношение Са / Р в нём равно 1,64. ПР биологического ГА выше и равно ~  $10^{-36}$ , так как его соотношение Ca / P = 1,56 меньше, чем для продукта, полученного в синтезе 2. Самой большой растворимостью характеризуется продукт синтеза 1, что объясняется содержанием 50% β-ТКФ в его фазовом составе.

Зависимости показателя произведения растворимости ГА от значений pH среды представлены на рис. 3.4. С уменьшением кислотности среды происходит увеличение растворимости всех исследуемых порошков ГА. Наибольшее влияние pH среды оказывает на продукт синтеза 2. При увеличении кислотности на единицу его значение растворимости увеличивается на 14 порядков (с  $10^{-40}$ до  $10^{-26}$ ). Растворимость биологического ГА менее зависима от рН среды, что можно объяснить большей степенью кристалличности – отжиг образцов биологического ГА является обязательной частью технологического процесса [1].

Таблица 3.3 Значения произведений растворимости ГА в воде (pH = 7,  $T = 25^{\circ}$ C)

Образец	ПР	рПР
Синтез 1	$4,174 \cdot 10^{-21}$	20,38
Синтез 2	9,075·10 <sup>-41</sup>	40,04
Биологический ГА	$2,870 \cdot 10^{-36}$	35,54



Рис. 3.4. Зависимость значений произведений растворимости от pH среды для: a – продукта синтеза 1;  $\delta$  – продукта синтеза 2;  $\epsilon$  – биологического ГА [35]

Таким образом, предложенная модифицированная методика жидкофазного синтеза ГА, включающая повышение температуры синтеза до  $40 \pm 5^{\circ}$ С и дополнительное отстаивание продукта реакции в маточном растворе в течение 48 ч (синтез 2), позволяет полу-

чать ГА, наиболее приближенный к стехиометрическому. Основной фазой получаемого продукта является фаза  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , также он содержит следовые количества  $\beta$ -ТКФ. Размер частиц получаемого продукта близок к размеру частиц биологического ГА и находится в интервале 100–150 мкм. Растворимость ГА, полученного в результате синтеза 2, немного больше, чем для биологического ГА, однако это не должно оказать существенного влияния на приготовление электролита на его основе и дальнейшего нанесения покрытий. Все вышеперечисленные характеристики позволяют использовать ГА, полученный по синтезу 2, в качестве основного компонента электролита для формирования кальцийфосфатных покрытий.

# 3.2. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на основе синтезированного гидроксиапатита

# 3.2.1. Морфология и фазовый состав микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе синтезированного гидроксиапатита на поверхности ультрамелкозернистых титана и цирконий-ниобиевого сплава

Кальцийфосфатные покрытия наносились на поверхность образцов в виде пластин, изготовленных из технически чистого титана ВТ1-0 в ультрамелкозернистом состоянии и циркония, легированного ниобием (сплав Zr-1 мас. % Nb). Был взят электролит на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, БГА и карбоната кальция, который уже хорошо зарекомендовал себя для получения биосовместимых кальцийфосфатных покрытий [2, 3]. Вместо БГА в состав электролита был введен ГА, синтезированный жидкофазный методом, методика получения которого была разработана и описана выше. Нанесение кальцийфосфатных покрытий проводили методом микродугового оксидирования на установке «МісгоАгс-3». Подготовка и особенности электролита, а также электрофизические параметры нанесения кальцийфосфатных покрытий были подробно описаны в гл. 2.

На рис. 3.5 представлены зависимости плотности тока от времени нанесения кальцийфосфатных покрытий на поверхность титана и циркония для различных значений напряжения оксидирования. Как и в случае использования электролита на основе БГА, основные закономерности для плотности тока сохраняются - увеличение напряжения приводит к росту плотности тока. Однако необходимо отметить, что плотность тока для титана в электролите с БГА практически в 2 раза больше, чем в электролите с синтезированным ГА (см. рис. 2.16, а; 3.5, а). Это различие, по-видимому, связано, с большей растворимостью СГА, чем биологического. Однако при нанесении покрытий на цирконий, легированный ниобием, поскольку микродуговой процесс идет более интенсивно, зависимости плотности тока от времени при разных напряжениях практически совпадают указанных электролитов лля (см. рис. 2.16, б; 3.5, б).

Так, появление микроразрядов на поверхности погруженного в электролит образца, приводящих к формированию покрытия, происходит при начальном значении напряжения микродугового процесса для циркония при 150 В. При этом начальная плотность тока составляет 0,1 A/мм<sup>2</sup>, однако уже через 30 с оксидирования ток падает до нуля, что указывает на формирование диэлектрического покрытия (рис. 3.5, б). В то время как для титана процесс нанесения покрытия начинается при напряжении 175 В, начальный ток составляет 0,15 А/мм<sup>2</sup>, а время нанесения микродугового покрытий на поверхность титана увеличивается до 4 мин (рис. 3.5, *a*). Повышение напряжения в интервале 200-300 В приводит к увеличению плотности тока до 0,2-0,5 А/мм<sup>2</sup> для титана, при этом время формирования кальцийфосфатных покрытий можно увеличить до 10 мин, что позволяет получать покрытия большей толщины. Максимальный ток 1,75 А/мм<sup>2</sup> достигается при увеличении напряжения до 300 В при нанесении покрытия на цирконий. В этом случае амплитудный ток понижается на 5-й мин оксидирования до 0.5 А/мм<sup>2</sup> для циркония и далее практически не меняется.


Рис. 3.5. Зависимости плотности тока от времени нанесения кальцийфосфатных покрытий при увеличении напряжения в электролите с добавлением СГА для: титана (*a*); циркония, легированного ниобием (*б*)

На рис. 3.6 приведены РЭМ-изображения поверхности кальцийфосфатных покрытий, нанесенных при различных напряжениях на поверхность титана и циркония соответственно. Необходимо отметить, что структуры покрытий для соответствующих напряжений оксидирования и материалов подложек, полученных в электролитах с синтезированным и биологическим ГА, подобны. Так, исследования показали, что уже на начальной стадии формирования (U = 175 B) покрытие, сформированное на титане, содержит сфероидальные образования (сферолиты), которые имеют сквозные поры (рис. 3.6, *a*). Средний размер сферолитов составляет 4,6 мкм, средний размер пор – 1,3 мкм, поверхности циркония образуются лишь «островки» кальцийфосфатного покрытия с пористой структурой (рис. 3.6, *г*). Средний размер пор равен 0,4 мкм, а поверхностная пористость покрытия составляет 12% (табл. 3.4).

Повышение напряжения в интервале 200–350 В приводит к увеличению начальной плотности тока, что сопровождается ростом размеров сферолитов до 30 мкм (рис. 3.6,  $\delta$ ). Последующее увеличение напряжения до 400 В сопровождается ростом плотности тока и переходом микродугового разряда в дуговой, что при-

водит к разрушению сферолитов и, как следствие, к снижению пористости и размеров пор (рис. 3.6, *в*, табл. 3.4).



Рис. 3.6. РЭМ-изображения кальцийфосфатных покрытий, нанесенных методом МДО на поверхность титана (*a*, *б*, *в*) и циркония (*c*, *d*, *e*) при напряжениях (B): а) 150; б) 200; в) 400; г) 150; д) 250; е) 300

Таблица 3.4

Напряжение, В	Размер пор, мкм		Пористость, %		Размер сферолитов, мкм	
-	Ti	Zr–Nb	Ti	Zr–Nb	Ti	Zr–Nb
150	1,3	0,4	20	12	4,6	-
200	3,07	1,8	22	14	11,96	8,1
250	5,78	1,9	25	15	22,45	10,2
300	7,64	2,5	24	22	27,63	12,5
350	12,53	_	23	-	30,05	-
400	8,78	_	18	-	25,39	_

Размеры структурных элементов и пористости покрытий в электролите на основе синтезированного ГА

При напряжении 200 В на поверхности циркония также начинается рост сферолитов, которые содержат поры (рис. 3.6, *д*). Однако и в этом случае средние размеры сферолитов и пор, а также пористость покрытия меньше практически в 2 раза по сравнению с покрытием на титане. Повышение напряжения до 300 В позволяет получить покрытия на поверхности циркония с рельефной структурой, представляющей чередование гребней и впадин, причём гребни представлены скоплением большого количества сферолитов (см. рис. 1.3, *в*; табл. 3.4). При дальнейшем повышении напряжения оксидирования покрытие на цирконии начинает «обгорать» и осыпаться.



Рис. 3.7. Типичные рентгенограммы кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана (*a*) и циркония (*б*) непосредственно после нанесения: \* - CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, □ - ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ◆ - Zr, ● - ZrO<sub>2</sub>

Таким образом, микродуговые кальцийфосфатные покрытия на цирконии, полученные в электролите с СГА, также как и покрытия на основе БГА, обладают более развитым рельефом поверхности, они более плотные, имеют более низкую пористость и размер пор. В то время как покрытия на титане имеют более высокую пористость и размер пор, они более однородные по сравнению с покрытиями на цирконии.

Фазовый и элементный состав покрытий на титане и цирконии, полученных в электролите с СГА и БГА, также подобен. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на титане непосредственно после нанесения находятся в рентгеноаморфном состоянии, на что указывает размытое гало (рис. 3.7, *a*), в то время как покрытия на цирконии имеют кристаллическую структуру и состоят из CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub> (рис. 3.7, *б*). Элементный состав представлен кислородом, фосфором и кальцием и титаном или цирконием, а соотношение Ca / P варьирует от 0,1 до 0,7 в зависимости от напряжения оксидирования.

Таким образом, использование для МДО электролита с СГА позволяет получать подобные кальцийфосфатные покрытия на поверхности титана и циркония по структуре и фазовому и элементному составам, как и в электролите с БГА, описанным в гл. 2, что открывает перспективы их применения. В то же время большая растворимость СГА, по сравнению с БГА, приводит к отличию физико-механических характеристик покрытий на их основе, что и будет рассмотрено в следующем подпараграфе.

### 3.2.2. Сравнительное исследование физико-механических характеристик микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе синтезированного гидроксиапатита на поверхности ультрамелкозернистых титана и цирконий-ниобиевого сплава

На рис. 3.8 представлены зависимости толщины, массы и шероховатости и адгезионной прочности покрытий на титане и цирконии, полученных в электролите с добавлением СГА, от величины напряжения оксидирования, которая варьировалась в интервале 175–400 В – для титана и 150–300 – для циркония. Для сравнения на рис. 3.8 также приведены соответствующие данные для покрытий на титане и цирконии, полученных в электролите с добавлением БГА.

Наблюдаются линейные зависимости роста толщины, массы и параметра шероховатости от напряжения оксидирования как для покрытий на титане, так и цирконии. При изменении напряжения в пределах 150-300 В толщина покрытий изменяется от 10 до 95 мкм практически линейно для покрытий на цирконии в случае использования как БГА, так и СГА (рис. 3.8, а, кривые 2 и 4), а также на титане в случае использования БГА (рис. 3.8, а, кривая 3). Однако, как было отмечено выше, интенсивность воздействия тока на поверхность титана в электролите с СГА практически в 2 раза меньше по сравнению с электролитом с БГА, что связано с увеличением его растворимости и, как следствие, снижением плотности электролита. Это приводит к снижению скорости формирования покрытия на титане, и его толщина не превышает 40 мкм. Подобного снижения для циркония не наблюдается, что связано, как уже отмечалось, с разными физикохимическими характеристиками материала подложек. Процесс оксидирования циркония после пробоя его оксидной пленки ZrO<sub>2</sub> идет значительно быстрее (рис. 3.5) и не сказывается на различии характеристик покрытий при использовании указанных электролитов.

Масса кальцийфосфатных покрытий на цирконии, как и толщина, растет также линейно по мере увеличения напряжения от 150 до 300 В от 0,6 до 22,7 мг и от 0,5 до 20,6 мг соответственно и практически не зависит от природы ГА (рис. 3.8,  $\delta$ , кривые 2, 4). В то время как масса покрытий на титане зависит от типа электролита и отличается также практически в два раза независимо от напряжения процесса (рис. 3.8,  $\delta$ , кривые 1, 3).



Рис. 3.8. Зависимости толщины (*a*), массы (*б*), шероховатости (*в*) и адгезионной прочности (*г*) от напряжения микродугового оксидирования для покрытий на титане (*1*, *3*) и цирконии (*2*, *4*); *1*, *2* – электролит с СГА; *3*, *4* – электролит с БГА

Что касается шероховатости покрытий, то для циркония этот параметр также практически не зависит от природы ГА, растет в диапазоне  $0,6 \div 4,5$  мкм с увеличением напряжения от 150 до 250 В, а при повышении напряжения до 300 В наблюдается резкий скачок шероховатости до 10–11 мкм (рис. 3.8, *б*, кривые 2, 4), что связано с образованием гребней, представляющих собой скопление сферолитов, как было описано ранее (рис. 3.6, *в*). Для титана при использовании СГА по мере увеличения напряжения от 150 до 400 В шероховатость изменяется от 0,6 до 4,5, а при использовании БГА – в диапазоне  $1,9 \div 6$  мкм (рис. 3.8, *в*, кривые *1*, *3*).

Для адгезионной прочности покрытий наблюдается ее падение по мере увеличения напряжения как для титана, так и для циркония от 27–10 МПа и от 24 до 4 МПа соответственно (рис. 3.8, e, кривые 3, 4), что связано с ростом толщины и шероховатости покрытий. Необходимо отметить, что адгезионная прочность покрытий при использовании СГА больше как для титана, так и для циркония (рис. 1.4, e, кривые I, 2). В случае, когда толщина покрытия превышает 100 мкм (напряжение оксидирования – 400 В для титана и 300 В для циркония), адгезионная прочность покрытия к подложке падает до 2–4 МПа, что недостаточно для его эксплуатации.

Таким образом, использование СГА в качестве компонента электролита для МДО позволяет получать кальцийфосфатные покрытия на поверхности титана и циркония по структуре и фазовому и элементным составам и свойствам, подобные покрытиям, полученным в электролите с БГА. Наблюдаемое различие физико-химических характеристик покрытий на титане в случае использования СГА связано с увеличением его растворимости и снижением плотности электролита. Однако полученные покрытия обладают необходимой шероховатостью, достаточной адгезионной прочностью и толщиной и могут быть рекомендованы для использования в медицине. Основной недостаток этих покрытий – недостаточно высокое соотношение Са / Р, которое не превышает 0,7. В следующих параграфах будут рассмотрен синтез покрытий в процессе МПО и ПЭО с высоким соотношением Са / Р, содержащих ТКФ и ГА.

# 3.3. Метод микроплазменного оксидирования для нанесения кальцийфосфатных покрытий в растворах, содержащих комплексные соединения кальция

В микроплазменных электрохимических процессах получения покрытий используются специфические явления, происходящие на поверхности токопроводящего материала, погруженного в электролит определенного состава, при приложении высокой (в том числе и переменной) разности потенциалов между покрываемым образцом и вторым электродом [37]. В результате появляется множество микроразрядов (микродуг), действие которых приводит к формированию покрытия из вещества как подложки, так и электролита. Метод зародился в лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО АН СССР в 70-е гг. прошлого столетия [38] и вскоре получил широкое распространение для формирования в основном на титане, алюминии и их сплавах покрытий, обладающих высокой механической и химической стойкостью, а также хорошей адгезией [39]. В отличие от других методов, микроплазменные процессы позволяют достаточно просто получать биокомпозитные покрытия с высоким соотношением Са / Р и удовлетворительной адгезией на имплантатах сложной формы [40, 41].

Очевидно, что на состав и свойства покрытий влияют два комплексных фактора – состав электролита и электрический режим [42–46]. При этом последний включает в себя как просто амплитуду напряжения и тока, так и более детальные характеристики: частоту, соотношение длительностей импульсов тока и пауз и их изменение во времени. В своих исследованиях нами был опробован ряд токовых режимов, как простых, так и комбинированных; система управления позволяла менять как время действия, так и амплитуду любой составляющей режима.

Ниже будет рассмотрено влияние этих двух основных факторов для случая формирования биосовместимых кальцийфосфатных покрытий на титане. Однако следует отметить и некоторые общие моменты, характерные для любых микроплазменных синтезов. Поскольку температура микродуги высока, то, в первую очередь, можно ожидать формирования в покрытии устойчивых высокотемпературных фаз. Это действительно часто наблюдается на опыте. Однако вследствие малого размера микродуги и невысокой длительности её действия большое влияние имеет и неравновесность процесса, в частности температурная, что неминуемо приводит к появлению дополнительных, менее устойчивых фаз. Второе обстоятельство связано с тем, что и во время процесса, и после его окончания покрытие еще некоторое время контактирует с раствором (электролитом), что приводит к дополнительным химическим взаимодействиям типа гидролиза или обмена ионами с поверхностью покрытия и электролитом. Поскольку получающиеся покрытия являются очень плотными, то такие процессы затрагивают лишь очень тонкий слой поверхности, но количественный состав этого тонкого слоя может очень сильно отличаться от состава покрытия в целом. Третий момент связан с использованием «гомогенных» и «гетерогенных» электролитов или истинных растворов и дисперсных систем. В своих исследованиях мы использовали только гомогенные электролиты (растворы), полагая, что только в этом случае возможны эффективное управление процессом и, следовательно, хорошая воспроизводимость результатов. Использование же дисперсных систем представляет собой совершенно иной путь, который требует гораздо более серьезных мер по стандартизации условий.

## 3.3.1. Основные характеристики электролита на основе истинных растворов, содержащих растворимые комплексные соединения кальция, и режимы микроплазменного оксидирования

В литературе известны гомогенные электролиты на основе растворов ацетата кальция, глицерофосфата кальция, а также эфиров ортофосфорной кислоты [47]. Для процесса, как правило, используется анодный режим, т.е. вариант, когда покрываемая поверхность находится под положительным потенциалом (см. табл. 3.5). Однако на этом пути высокое сотношение Са / Р получать не удается [47].

Хотя растворимость многих солей кальция (II) достаточно высока, в присутствии фосфат-ионов кальций (II) образует осадки малорастворимых солей практически во всей доступной области pH, кроме самой кислой. Значения произведений растворимости  $K_s$  (стандартные условия) приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.5

Сопоставление гомогенных электролитов и металлов имплантов	
для получения биокомпозитных покрытий	

Литературные дан	Предлагаемый подход		
	Металл	Состав	Металл
Состав электролита	имплантата	электролита	импланта
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + ацетат кальция	Ti6Al4V	CaEDTA хелат-	
		ный комплекс +	Нано-
Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> + глицерофосфат	Ti6A14V	гексаметафос-	структур-
кальция	TIOAI4 V	фат натрия +	ный титан
		KOH	

Таблица 3.6

#### Произведения растворимости различных фосфатов кальция, *t* = 25°C [48]

Фосфат (х H <sub>2</sub> O)	$-\lg K_s$	Ионы
$Ca_3(PO_4)_2$	$25,5(\alpha), 28,9(\beta)$	$3 \text{ Ca}^{2+}, 2 \text{ PO}_4^{3-}$
CaHPO <sub>4</sub>	6,7	Ca <sup>2+</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2–</sup>
$Ca(H_2PO_4)_2$	1,1	$Ca^{2+}, 2 H_2PO_4^{-}$
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	58,4	5 Ca <sup>2+</sup> , 3 PO <sub>4</sub> <sup>3–</sup> , OH <sup>–</sup>
$Ca_2P_2O_7^*$	7,9	$Ca^{2+}, CaP_2O_7^{2-}$

\* С учетом того, что значим процесс комплексообразования  $Ca^{2+} + P_2O_7^{4-} = CaP_2O_7^{2-}$ , lg  $\beta_1 = 5.6$ .

При увеличении кислотности остаток фосфорной кислоты протонируется (табл. 3.7) и растворимость фосфатов возрастает. Однако все же общая концентрация кальция (II) и фосфата в растворе остается низкой. Кроме того, в кислой области возможно образование только твердых фаз кислых фосфатов CaHPO<sub>4</sub> и Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, которые непригодны для получения биосовместимых покрытий [49]. Что касается трикальцийфосфата (TCP)  $Ca_3(PO_4)_2$ , то, как следует из данных табл. 3.6, при любых приемлемых концентрациях компонентов в растворе его растворимость будет выше, чем у ГА  $Ca_5(PO_4)_3$ OH. Следовательно, обычным синтезом из компонентов в растворе TCP не может быть получен. В то же время синтезированный при высокой температуре и помещенный в раствор он может существовать без изменения состава и структуры очень долгое время вследствие кинетической замедленности процессов переформирования.

Для проведения микроплазменных процессов на переменном токе, как следует из опыта работы, более предпочтительны нейтральная и щелочная области. Вероятно, это связано с тем, что для начала процесса требуется наличие плотной оксидной пленки. В этих же областях образуются и наиболее желательные с точки зрения биосовместимости фазы фосфатов кальция (II), в первую очередь ГА (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ca / P = 1,67) и его дефектные модификации с меньшим значением Ca / P. Однако их растворимость чрезвычайно низка, и поэтому приготовление раствора, содержащего только кальций (II) и фосфат-ионы, невозможно. Для решения проблемы нами было предложено вводить в раствор дополнительно сильный комплексообразователь, который связывал бы ионы кальция в растворе в высокоустойчивые комплексные формы, предотвращая выделение кальция из раствора в составе фосфатов кальция.

Следует отметить, что кальций (II), хотя и является типичным представителем металлов класса A (высокое сродство к донорному атому кислорода), не проявляет значительной склонности к комплексообразованию. Анализ литературных данных показывает, что наиболее подходящим комплексообразователем в данном случае является этилендиаминтетраацетат (ЭДТА<sup>4-</sup>),



для которого константа устойчивости комплекса с  $Ca^{2+}$  составляет  $lg \beta = 10,6$ .

Другие лиганды, кроме ЭДТА<sup>4-</sup>, или имеют более низкие значения констант устойчивости комплексов с кальцием (II), или труднодоступны.

Этилендиаминтетрауксусная кислота в зависимости от кислотности раствора может находиться в различной степени протонирования. Константы протонирования хорошо известны. Наиболее сильным комплексообразователем является полностью депротонированная форма ЭДТА<sup>4-</sup>, доля которой в растворе зависит от pH (возрастает с увеличением pH). Комплексы ЭДТА с большинством металлов имеют стехиометрию 1:1.

Полная система равновесий в растворе имеет вид

$$Ca^{2+} + ЭДTA^{4-} = CaЭДTA^{2-}, \beta$$
 (3.12)

$$PO_4^{3-} + i H^+ = H_i PO_4^{i-3}, \beta_{Hi, PO_4}$$
 (3.13)

ЭДТА<sup>4-</sup> + *i* H<sup>+</sup> = H<sub>*i*</sub>ЭДТА<sup>*i*-4</sup>, 
$$\beta_{\text{H}_{i}, \text{ЭДТА}}$$
, (3.14)

где  $\beta_{\text{H}i,\text{PO}_4}$  и  $\beta_{\text{H}i,\text{ ЭДТА}}$  – полные константы протонирования  $\text{PO}_4^{3^-}$  и ЭДТА<sup>4-</sup> соответственно;  $\beta = 4 \times 10^{10}$  – константа устойчивости комплекса  $\text{Ca}^{2^+}$  с ЭДТА<sup>4-</sup>. Все константы известны (табл. 3.7). Кроме общих концентраций  $\text{Ca}^{2^+}$  и ЭДТА<sup>4-</sup>, глубина комплексообразования зависит от рН.

Таблица 3.7

Константы протонирования РО<sub>4</sub><sup>3-</sup> и ЭДТА<sup>4-</sup>, *t* = 25°С [39]

X	lg $\beta_{H1,X}$	$\lg \beta_{H2,X}$	lg $\beta_{H3,X}$	lg $\beta_{H4,X}$
ЭДТА <sup>4-</sup> ,	10,3	16,4	19,1	21,1
$PO_4^{3-}$	12,3	19,5	21,7	-

Если общие концентрации ЭДТА, фосфат-иона и кальция (II) в растворе равны  $C_{ЭДТА}$ ,  $C_{PO_4}$ ,  $C_{Ca}$  соответственно, то связь между равновесными концентрациями форм имеет вид

[CaЭДTA<sup>2–</sup>] 
$$\approx C_{Ca},$$
 (3.15)

$$[\operatorname{Ca}^{2^+}] \approx C_{\operatorname{Ca}^+} / [\beta \,\alpha_{0 \, \text{ЭДТА}} \, (C_{\text{ЭДТА}} - C_{\operatorname{Ca}})], \qquad (3.16)$$

$$[PO_4^{3-}] = C_{PO_4} \alpha_{0 PO_4}, \qquad (3.17)$$

$$\alpha_{0 \text{ ЭДТА}} = (1 + \Sigma \beta_{\text{H}_{i}, \text{ ЭДТА}} [\text{H}^{+}]^{i}), \qquad (3.18)$$

$$\alpha_{0 \text{PO}_{4}} = (1 + \sum \beta_{\text{H}i, \text{PO}_{4}} [\text{H}^{+}]^{i}), \qquad (3.19)$$

где  $\alpha_0$  – доли непротонированных форм PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и ЭДТА<sup>4-</sup>.

С учетом констант (табл. 3.7) эти формулы позволяют рассчитывать равновесные составы растворов при любых pH из нейтральной и щелочной области. Для предотвращения выпадения осадка  $Ca_5(PO_4)_3OH$  должно быть выполнено условие  $[Ca^{2+}]^5[PO_4^{-3-}]^3[OH^-] < K_s$  ( = 10<sup>-50</sup>), где  $[OH^-] = K_w / [H^+]$  и  $K_w = 10^{-14}$ . Таким образом, зная общие концентрации компонентов и pH, всегда можно оценить возможность выпадения ГА в данной системе или, наоборот, спланировать составы растворов так, чтобы гарантированно не иметь осадка.

Для приготовления рабочего электролита использовали трилон Б (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ЭДТА 5.5 H<sub>2</sub>O), оксид кальция CaO, гексаметафосфат натрия, щелочь KOH. Трилон Б является широкодоступным и недорогим реагентом. Его растворимость в воде достаточно высока. Кальций (II) вводили в форме оксида, чтобы не использовать дополнительные ионы при электролите и не подкислять среду. Источник фосфата, гексаметафосфат, состоял из циклической модификации и смеси линейных полифосфатов. Полифосфаты при растворении в воде относительно устойчивы, однако со временем и особенно при нагревании раствора гидролизуются до  $PO_4^{3-}$ . Известно также, что этот процесс значительно ускоряется при подкислении раствора [50]. Щелочь использовалась для корректировки pH (рабочее значение 9–10). Интервалы концентраций компонентов электролита приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

#### Общие концентрации компонентов (ммоль / 1 000 мл воды)

CaO	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ЭДТА 5.5 H <sub>2</sub> O	КОН
127-200	16,3	128–232	38

Следует отметить, что приготовление даже такого простого электролита имеет свои особенности. В частности, нарушение по-

рядка введения реагентов в раствор может приводить к появлению осадков или коллоидов, которые впоследствии реагируют (растворяются) очень медленно. Естественно, это влияет и на характеристики покрытий. Вначале в раствор гексаметафосфата натрия вводится оксид кальция. При перемешивании образуется мутноватый гель. Затем трилон Б растворяется вместе с КОН и полученный раствор добавляется к предыдущему. Перемешивание ведут до полного растворения компонентов.

Указанный электролит используется для получения биосовместимых кальцийфосфатных покрытий. Если возникает задача получения покрытий, модифицированных добавками других веществ, то она может быть решена в том же микроплазменном процессе после введения в базовый электролит соединений требуемого компонента. Образование фосфата кальция и дополнительного вещества будет происходить одновременно, а соотношение их количеств в покрытии будет определяться отношением концентраций в электролите. Однако следует отметить, что микроплазменный метод, несмотря на все его преимущества, имеет и серьезные ограничения. Так, крайне нежелательно введение в электролит многих анионов, таких как фторид, хлорид, сульфат, поскольку они оказывают сильное коррозионное действие на металлическую подложку (травление). Введение углеродсодержащих ионов (например, органических или карбоната CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) с целью модификации ими покрытия также бесполезно, так как они либо сгорают, либо, как получающийся СаСО<sub>3</sub>, полностью термически разлагаются под действием микроразрядов. Таким образом, возможности модификации покрытий анионами или оксидами неметаллов очень ограничены. Одним из положительных примеров является SiO<sub>2</sub> и соответствующие силикаты. В отношении катионов, в том числе переходных металлов, возможностей гораздо больше. Многие из них, так же как Ca<sup>2+</sup>, образуют устойчивые комплексы с ЭДТА<sup>4-</sup>. Поэтому для получения модифицированного покрытия требуется лишь немного «усложнить» базовый электролит, добавив в него соединение требуемого металла и необходимое дополнительное количество трилона Б. В следующем разделе описаны полученные нами кальцийфосфатные покрытия, модифицированные магнием (II).

Другой способ модифицирования состоит в дополнительной обработке уже сформированного кальцийфосфатного покрытия раствором, содержащим вводимый компонент. Однако поскольку покрытие является плотным, то проникновение компонентов раствора вглубь него происходит очень медленно. Поэтому химические процессы, если и происходят, то только в поверхностном слое, который и модифицируется, хотя покрытие в целом остается практически неизменным. Применение дополнительного воздействия, например нагрева с целью интенсификации процесса, может привести к разрушению покрытия.

Применяемый нами источник тока был конденсаторным с базовой частотой 50 Гц, его система управления позволяет менять время действия и амплитуду любой составляющей режима. Используемые в экспериментах базовые электрические режимы можно разделить на две группы: анодные импульсы с бестоковой паузой (АП) и анодно-катодные импульсы (АК), в том числе с паузой (АКП). Длительность паузы также могла варьироваться (рис. 3.9).



Рис. 3.9. Базовые токовые режимы: 1 – анодный с паузой (АП);
2 – анодно-катодный (АК); τ<sub>A</sub> – длительность действия импульсов тока положительной полярности, с; τ<sub>п</sub> – длительность паузы. Комбинированные режимы: 3 – анодно-катодный с катодным (АК-К);
4 – АК с паузой (АКП); 5 – (АП) + (АКП); τ<sub>AK</sub> – длительность действия импульсов переменного тока; т<sub>K</sub> – длительность действия отрицательных импульсов тока

В данном исследовании был опробован целый ряд токовых режимов, как простых, базовых, так и сложных, задаваемых различными комбинациями базовых режимов. Смены режимов несколько отражались на физико-механических и морфологических свойствах покрытий. Эти результаты представлены в следующем подпараграфе.

## 3.3.2. Структура и физико-механические свойства микроплазменных кальцийфосфатных покрытий в электролите на основе истинных растворов, содержащих комплексные соединения кальция

На рис. 3.10, *а*, *б* представлены фотографии поверхностей тонких и толстых покрытий, сформированных в анодном импульсном режиме. Выпуклости на поверхности толстых покрытий много крупнее, чем на тонких покрытиях. Из поперечных шлифов видно (рис. 3.10, *в*, *г*), что пористость толстых покрытий выше, чем тонких.



Рис. 3.10. SEM-фотографии поверхности и оптические изображения поперечного шлифа тонкого (*a*, *б*) и толстого покрытий (*в*, *г*), полученных в анодном импульсном режиме



Глава 3. Синтез биопокрытий на основе фосфатов кальция

Рис. 3.11. РЭМ-фотографии поверхности и оптические изображения поперечного шлифа тонкого (*a*, *в*) и толстого покрытий (*б*, *г*), полученных в анодно-катодном режиме

Морфология покрытий, полученных при использовании переменного тока, подобна тем, которые получены при анодном токе (рис. 3.11, *a*,  $\delta$ ). Значения физико-механических характеристик покрытий: толщины, адгезии, шероховатости, а также соотношения Са / Р приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

¥7	··· ··· · · · · · · · · · · · · · · ·	<b>.</b>
Характеристики	кальниифосфатных	покрытии
		nonponnin

Характеристика	Значение
Адгезия	22–35 MPa
Шероховатость	1–5 мкм Ra
Ca / P	1,1–1,5
Толщина	10–100 мкм

Толщина покрытий возрастает с увеличением длительности процесса, причем с ростом толщины при обоих режимах увеличивается отношение Са / Р (рис. 3.12).

Фазовый состав покрытий, определенный с помощью рентгенофазового анализа, похож для анодного импульсного и переменнотокового режимов и не варьируется существенно с ростом толщины покрытий (см. рис. 3.13). Фазовый состав покрытий представлен оксидами титана (анатазом, рутилом) и β-ТКФ. При переменнотоковом режиме с увеличением времени формирования покрытия образуется большее количество рутила. β-ТКФ более предпочтителен для медицинских целей [51, 52].



Рис. 3.12. Зависимость толщины *h* и отношения Ca / P от длительности процесса: *l* – анодный импульсный режим; *2* – анодно-катодный импульсный режим. В точках *A*–*D* отношение Ca / P равно 1,22 (*A*), 1,46 (*B*), 1,15 (*C*), 1,48 (*D*) соответственно

С целью изучения влияния электрического режима на свойства получаемых покрытий большая часть экспериментов была проведена при различных комбинированных режимах. При этом изменяли не только длительность пакетов анодные импульсы + пауза (АП) и пакетов анодно-катодные импульсы + пауза (АКП), но и длительность импульсов (или количество импульсов) и бестоковых пауз внутри каждого пакета (табл. 3.10).



Рис. 3.13. Рентгенограммы и фазовый состав тонких (*a*, *в*) и толстых (*б*, *д*) покрытий, полученных при анодном импульсном (*a*, *б*) и при анодно-катодном (*b*, *c*) режимах. Толщина покрытий 17 (*a*), 20 (*б*), 62 (*b*), 80 (*c*) (микрон). Пики отнесены к β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (•), TiO<sub>2</sub> анатаз (◊) и рутил (□), Ti (Δ)

Как следует из приведенных данных, разброс значений по адгезии при повторных экспериментах велик, хотя воспроизводимость других характеристик – шероховатости и отношения Са / Р – удовлетворительная. Причина большого разброса результатов по адгезии пока неясна. Ранее было замечено, что величина шероховатости, как правило, коррелирует с величиной адгезии: чем выше шероховатость, тем ниже адгезия, а при одинаковой шероховатости наблюдается приблизительно одинаковая адгезия. Образцы № 7 и 8 отвечают этой же тенденции. Образец № 8, вследствие каких-то неучтенных факторов, например скачка температуры, имеет более высокую шероховатость и более низкую адгезию. На остальных образцах покрытие имеет близкую шероховатость, но различающуюся адгезию.

Таблица 3.10

Зависимость характеристик покрытий от длительности пакета анодно-катодных импульсов с паузами в комбинированном режиме. Время пакетов (*T*) анодных импульсов с паузами фиксировано, *T*<sub>AII</sub> = 5 мин; анодная плотность тока 54 А / дм<sup>2</sup>. Длительность действия импульсов и без токовой паузы: анодные  $\tau_A = 0,1$  с,  $\tau_n = 0,1$  с; анодно-катодные  $\tau_{AK} = 0,1$  с,  $\tau_n = 0,1$  с

N⁰	$T_{\rm AK\Pi}$ ,	Адгезия,	Шероховатость,	Co / D	Толщина,
образца	МИН	МΠа	МКМ	Ca / r	МКМ
1	0	1,2	5,0	1,15	38
2	0	5,3	4,8	1,25	42
3	1	0,6	4,4	1,3	42
4	1	3,1	5,3	1,2	46
5	3	0,6	5,2	1,15	52
6	3	1,5	5,7	1,15	62
7	5	8,9	5,5	1,10	60
8	5	3,1	7,1	1,20	60

В целом полученные результаты показывают, что в изученных интервалах изменения параметров режима можно получать нужные толщину (40–45 мкм), шероховатость (Ra = 4-5 мкм) и отношение Ca / P > 1. Морфология покрытий представлена на рис. 3.14. На фотографиях видно, что в изученных условиях (синусоидальная форма тока, частота 50 Гц) морфология поверхности у всех образцов аналогична, хотя размеры пор и микронеровностей с увеличением времени процесса становятся крупнее. Помимо типа режима, на характеристики покрытий может влиять состав электролита. Изучение этого влияния на однородность покрытий по толщине при фиксированных параметрах электрического режима проводилось при варьировании концентрации компонентов электролита в несколько раз.



Глава 3. Синтез биопокрытий на основе фосфатов кальция

Рис. 3.14. РЭМ-изображения поверхности покрытий. Номера пар образцов, полученных в одинаковых условиях (1–2; 3–4; 5–6; 7–8)

Оказалось, что увеличение концентрации всех компонентов в два и более раза приводит к положительному результату: получению равномерного покрытия по всей поверхности образца. Для покрытий, полученных при двойной концентрации, были определены некоторые физико-механические характеристики. Толщина покрытий оставалась в заданных пределах при обработке образцов один за другим. Адгезия же возрастает при уменьшении шероховатости (табл. 3.11), что может быть связано с некоторыми изменениями состояния электролита в результате действия микроразрядов или с изменением состава. Данные РФА показаны на рис. 3.15.

Таблица 3.11

Характеристики покрытий, полученных при двойной концентрации всех компонентов начального электролита. Комбинированный режим АП + АКП (5 + 5 мин), *j*<sub>aн</sub> = 54 A / дм<sup>2</sup>, Ca / P = 1,7; длительности  $\tau_A = 0,1$  c,  $\tau_n = 0,1$  c;  $\tau_{AK} = 0,1$  c,  $\tau_n = 0,1$  c

№ образца	Адгезия, МПа	Шероховатость, мкм	Толщина, мкм
1	2,4	4,1	39
2	6,6	3,8	40
3	10,3	3,8	42
4	11,3	3,7	40
5	13,7	2,9	42



Рис. 3.15. Рентгенограмма и фазовый состав покрытия (образец № 5 в табл. 3.11). R – рутил; A – анатаз; • – гидроксиапатит; о – β-ТКФ

202

Из рентгенограммы следует, что в покрытии присутствуют фазы рутила и анатаза, значительное количество рентгеноаморфной фазы и небольшое количество фаз ГА и ТКФ.

В дальнейшем было исследовано поведение полученных образцов в средах, моделирующих физиологические. Так, образцы двух серий, сформированные при двух токовых режимах, были подвергнуты растворению в физиологическом растворе, содержащем антибиотик (рис. 3.16). Растворение наблюдалось только в течение первой недели и сопровождалось убылью массы образцов, ростом содержания  $Ca^{2+}$  в растворе и повышением pH. После 10 сут погружения образцов в раствор характеристики оставались постоянными, т.е. дальнейшего растворения не происходило. Обычные расчеты равновесия с привлечением констант показали количественное совпадение, откуда следует, что просто раствор становится насыщенным по отношению к ионам кальция и фосфата и растворение прекращается. Таким образом, можно ожидать, что если в реальных условиях костная ткань будет поглощать ионы кальция, то растворение покрытия будет продолжаться.

Исследования влияния дополнительной химической обработки уже сформированных покрытий проводили с целью изучения возможности перевода  $\beta$ -ТКФ, экспериментально определяемого в составе покрытий, в более соответствующий костной ткани дефектный ГА. Предварительные эксперименты по обычному химическому осаждению фосфатов кальция из растворов показали, что для получения осадков с оптимальным соотношением Ca / P наиболее пригоден pH = 8,0.

Избыток Ca<sup>2+</sup> при осаждении закономерно меняет состав в сторону образования обычного ГА, недостаток – в сторону ГА, дефицитного по кальцию, с соотношением Ca / P  $\approx$  1,5, как у Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Обработку покрытий проводили буферными системами.

Ранее в экспериментах по осаждению было замечено, что использование буфера на основе аминокислоты глицина ведет к более мелкому рентгеноаморфному осадку, без него – к более крупному. Высокотемпературную (автоклавную) обработку для интенсификации процессов не проводили, поскольку она может вызвать разрушение покрытия. Кроме того, как показано в [53], гидролиз ГА при повышенной температуре ведет к непригодной игольчатой форме ГА вместо требуемой пластинчатой. После суточного выдерживания образцов с кальцийфосфатным покрытием в глицинглицинатном буфере при 50°С их промывали дистиллированной водой, затем ацетоном, сушили на воздухе и анализировали (рис. 3.17).



Рис. 3.16. Растворение покрытий в физиологическом растворе (0,9%-ный NaCl) с добавкой гентамицина 100 мг/л; *V* = 4 мл; *t* = 37°С. Изменения во времени: *a* – масса покрытия; *б* – pH раствора; *в* – общее содержание Ca<sup>2+</sup> в растворе. Покрытия получены при режимах: *l* – анодно-катодном, *2* – анодном импульсном

Из РФА покрытий следует, что хотя небольшое количество ГА образуется, все же говорить о количественном превращении не

204

приходится. Этот результат вполне согласуется с обычными представлениями. Известно [17], что порошкообразный трикальцийфосфат при помещении в водную среду достаточно быстро (несколько суток) полностью переходит в ГА.



Рис. 3.17. Рентгенограмма и фазовый состав покрытия после дополнительной обработки в буферном растворе

В случае же компактного плотного покрытия взаимодействие с водой происходит только в тонком поверхностном слое, где действительно быстро происходит переход  $\beta$ -ТКФ в ГА, однако образовавшаяся пленка и плотность самого покрытия не позволяют процессу развиваться глубже. Таким образом, поверхностный слой покрытия в присутствии воды всегда будет содержать ГА, что и необходимо для биологических целей.

Основная цель модифицирования кальцийфосфатного покрытия введением добавок других ионов и групп – приблизиться к костной ткани не только по основному составу (кальций, фосфат), но и по примесному. Набор возможных примесей очень широк [49]. Ранее мы отмечали, что введение анионов в микроплазменном синтезе часто не приводит к успеху, в то время как введение многих катионов практически не встречает трудностей. Возможность получения покрытий, содержащих помимо фосфатов кальция фосфат другого металла, изучалась нами в основном на примере магния (II). Надо сказать, что Mg<sup>2+</sup> также является важной примесью к обычной костной ткани (1–1,5%). Как и кальций, маг-

ний (II) образует прочный растворимый комплекс с ЭДТА ( $\lg \beta = 9,1$ ). Электролит готовили из полученных предварительно двух более концентрированных растворов, содержащих 0,22 моль/л ЭДТА и по 0,2 моль/л Mg<sup>2+</sup> или Ca<sup>2+</sup>. Микроплазменный процесс проводили последовательно в АП и АКП режиме (0,1 с + 0,1 с). Общее время процесса составляло 10 мин (по 5 мин для каждого режима),  $t = 35^{\circ}$ С. В ходе процесса периодически измеряли рН раствора. Для электролита с содержанием магния (II) 20% от суммы металлов полученные покрытия имели сероголубой цвет, чуть более темный, чем чистые кальцийфосфатные. Данные о толщине и общей массе таких покрытий, а также рН электролита приведены в табл. 3.12. Образцы обрабатывались один за другим без смены электролита. Массы покрытий рассчитаны как разности масс после и до проведения процесса, поскольку титан в этих условиях не растворяется.

Таблица 3.12

Некоторые характеристики магнийсодержащих кальцийфосфатных
покрытий (толщина, масса) и рН электролита

№ образца	pН	Толщина, мкм	Масса, мг
1	8,9 <sup>a</sup> ; 8,6 <sup>б</sup> ; 8,4 <sup>в</sup>	20,5	12,8
2	8,0 <sup>в</sup>	20,6	12,4
3	7,9 <sup>б</sup> ; 7,8 <sup>в</sup>	21,9	13,5
4	7,7 <sup>в</sup>	24,5	14,5
5	7,7 <sup>6</sup> ; 7,5 <sup>в</sup>	24,8	14,9

<sup>а</sup> pH измерен перед началом процесса; <sup>б</sup> измерение в середине при смене режима; <sup>в</sup> измерение после окончания процесса.

Из представленных данных следует, что от образца к образцу в целом возрастают масса и толщина покрытия, для последнего образца относительный прирост составляет 16–20%. pH раствора снижается, причем в начале более резко, чем в конце. Вероятно, это связано с увеличением буферности системы как за счет высвобождающейся ЭДТА, так и накопления продуктов ее сгорания (вплоть до карбоната).

С целью выяснения влияния режима на характеристики покрытий в таком же электролите была проведена обработка образцов в

разных комбинированных (АП + АКП) токовых режимах. Некоторые эксперименты повторяли два-три раза. Результаты приведены в табл. 3.13 и на рис. 3.18–3.20. Из представленных данных следует, что увеличение длительности анодно-катодной обработки не приводит к увеличению шероховатости покрытий. В то же время увеличение длительности анодной обработки увеличивает и толщину, и шероховатость покрытий.

Таблица 3.13

№	Длитель	ность, мин				
об- раз ца	АП	АКП	pН	Толщина, мкм	Шероховатость, мкм	Масса, мг
1	5	5	7,5	21,7	-	17,2
2	5	5	9,3	26,8	2,7	29,8
3	10	1	9,1	35,4	5,3	32,0
4	5	5	I	32,8	2,9	32,5
5	5	5	I	28,3	3,0	32,4
6	15	2,5	7,5	45,2	4,9	38,7
7	10	5	-	62,9	5,4	42,7
8	10	2,5	-	53,6	4,3	34,0
9	10	5	8,1	51,0	—	35,2

#### Характеристики покрытий для различных комбинаций анодного с паузой (АП) и анодно-катодного с паузой (АКП) режимов



Рис. 3.18. РЭМ-фотографии поверхности покрытий, полученных в кальций-магний-фосфатном электролите; токовый режим комбинированный: АП + АКП (5 + 5 мин, длительности:  $\tau_A$ ,  $\tau_{AK}$ ,  $\tau_{\pi}$  по 0,1 с каждая). Нумерация образцов соответствует табл. 3.13

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 3.19. РЭМ-фотографии поверхности покрытий, полученных в кальций-магний-фосфатном электролите. Токовый режим комбинированный: АП (5 мин) + АКП (1; 2,5; 5 мин) соответственно; длительности  $\tau_A$ ,  $\tau_{AK}$ ,  $\tau_{\pi}$  по 0,1 с. Нумерация образцов соответствует табл. 3.13



Рис. 3.20. РЭМ-фотографии поверхности покрытий, полученных в кальций-магний-фосфатном электролите; токовые режимы – комбинированные: № 2, 7 – АП (5 и 10 мин) + АКП (5 мин); № 8, 6 – АП (10 и 15 мин) + АКП (2,5 мин);  $\tau_A$ ,  $\tau_{AK}$ ,  $\tau_{\Pi} = 0,1$  с. Нумерация образцов соответствует табл. 3.13

В части исследований концентрацию магния (II) в электролите меняли от нуля до полного замещения кальция (II). В электролите, не содержащем кальция (II), были обработаны последовательно один за другим 4 образца в таком же режиме, как и в кальций-фосфатном электролите (5 образцов) и кальций-магний фосфатном электролите (5 образцов). Полученные образцы имели однородное серо-голубое покрытие.

Сравнительная характеристика покрытий, полученных в одинаковых условиях, но при разном содержании магния (II) в электролите, дана в табл. 3.14. Видно, что увеличение доли магния (II) в электролите ведет к снижению толщины покрытия. Полная замена кальция (II) на магний (II) уменьшает толщину в 2–2,5 раза. По данным элементного анализа, магний (II) входит в состав покрытия примерно в том же соотношении, в котором присутствует в электролите, т.е. составом электролита можно приблизительно задавать содержание магния (II) в покрытии.

Таблица 3.14

Ma of manya	Доля магния (II) в электролите, %				
л⁰ ооразца	0	20	100		
1	25,8	20,5	13,4		
2	28,9	20,6	12,0		
3	29,5	21,9	12,3		
4	31,9	24,5	13,5		
5	32,4	24,8	-		

Толщина покрытий (мкм) в зависимости от количества магния (II) в электролите. Режим: АП (5 мин) + АКП (5 мин),  $\tau_{n} = 0,1$  с;  $t = 35^{\circ}$ С

Таким образом, разработанные методики приготовления электролитов, содержащих кальций (II) в растворенной форме в присутствии фосфат ионов, позволяют получать кальцийфосфатные покрытия с высоким отношением Са / Р. Это достигается при помощи введения в раствор сильного комплексообразователя – ЭДТА и контроля pH. Расчет равновесного состава растворов электролитов может быть выполнен с учетом полных констант протонирования PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и ЭДТА<sup>4-</sup> и констант устойчивости комплексов при любых рН. Определенная специфика приготовления электролитов связана с возможностью явлений поликонденсации и замедленности части реакций, что может приводить к разным состояниям вещества в растворе, например к образованию коллоида и, как следствие, к формированию разных по характеристикам покрытий. Экспериментально обоснованы параметры двух видов электрических режимов – анодного однополупериодного с паузой и анодно-катодного, позволяющих формировать биоактивные слои в условиях функционирования микроплазменных разрядов на образцах ультрамелкозернистого титана. Изучены некоторые зависимости толщины, массы и других характеристик покрытий от времени процесса для электролитов с различным отношением Са / Р и разных плотностей токов. Толщина покрытий изменяется от 10 до 100 мкм, адгезия составляет 22-35 МРа, шероховатость 1-5 мкм по R<sub>a</sub>, соотношение Ca / P 1,5, т.е. близкое для костной ткани. Фазовый состав покрытий состоит из β-ТКФ, пирофосфата кальшия и оксилов титана.

Исследовано влияние различных сочетаний базовых токовых режимов. Показано, что их варьирование позволяет несколько изменять температурные условия получения покрытий, что, в свою очередь, может приводить к большему разнообразию составов. Кроме того, токовые режимы влияют на морфологию покрытий и их адгезию к подложке. Было показано, что оптимальные для биосовместимости результаты (толщина 40–45 мкм и шероховатость 4–5 мкм) с приемлемой адгезией получаются при последовательном применении анодного импульсного режима с паузой, затем анодно-катодного с паузой.

Проведено исследование процесса растворения кальцийфосфатных покрытий в условиях, моделирующих зону асептического воспаления, неизбежно возникающего после имплантации и связанного со снижением pH, отсутствием направленного движения жидкости (отек ткани), применением антибиотиков. Эксперименты по растворению покрытий показали, что уменьшение массы на 4–6% и увеличение содержание кальция (II) в растворе наблюдаются только в течение первой недели. Из расчетов равновесия с привлечением констант следует, что раствор становится насыщенным по отношению к ионам кальция и фосфата и растворение прекращается. Поскольку в реальных условиях костная ткань будет поглощать ионы кальция, то растворение покрытия будет продолжаться.

Изучены возможности дополнительной химической обработки буферными растворами кальцийфосфатных покрытий, содержащих в основном  $\beta$ -ТКФ, с целью повышения в них доли ГА. Обработка компактных образцов показала низкую скорость превращения, что связано с практически мгновенным образованием на поверхности тонкой пленки малорастворимого ГА, которая препятствует дальнейшему гидролизу. Этот результат не влияет на биоактивность покрытий и не препятствует их использованию для имплантатов.

# 3.4. Метод плазменно-электролитического оксидирования для формирования биопокрытий, содержащих кальцийфосфатные соединения и гидроксиапатит

В настоящее время в Институте химии ДВО РАН в рамках совместных исследований с Институтом физики прочности и материаловедения СО РАН была продемонстрирована возможность формирования на поверхности крупнокристаллического и ультрамелкозернистого титана, сплавов циркония и магния поверхностных слоев, имеющих приемлемые адгезионные характеристики и содержащих ГА [54–65]. В процессе ПЭО происходит электрохимический синтез данного соединения на поверхности титана. Причем ГА может не входить в состав электролита в качестве исходного компонента. Формируемые покрытия, благодаря своему составу, близкому к минеральному составу костной ткани, и наличию системы пор, имеют перспективу найти применение в имплантационной хирургии. Результаты проведенных исследований дают четкие представления о том, какими физико-химическими свойствами (антикоррозионными и механическими характеристиками, шероховатостью, пористостью, элементным и фазовым составом т.д.) должны обладать разрабатываемые покрытия. Исследование количественных показателей остеогенеза кальцийфосфатных поверхностных ПЭО-слоев *in vivo* представляет также большой научный и практический интерес.

В результате проведенных исследований [54–65] показана перспективность формируемых на металлах и сплавах методом ПЭО поверхностных слоев, содержащих ГА и фосфаты кальция и обладающих приемлемой для практического использования морфологической структурой. Для таких покрытий мольное отношение Ca / P равно 1,40–1,94 [58, 60, 65], что близко к отношению этих элементов в костной ткани человека (Ca / P = 1,67). Полученные данные о фазовом, элементном составе, морфологии, антикоррозионных, механических и упругопластических характеристиках исследуемых слоев позволяют предполагать возможность их практического применения в медицине. Чтобы подчеркнуть значимость достигнутого, достаточно сказать, что наилучший результат в данной области, полученный методом ПЭО другими научными коллективами, – это близкое к единице соотношение Ca / P [20–71].

# 3.4.1. Особенности метода плазменнного электролитического оксидирования при получении оксидных слоев на металлах и сплавах

Разработка новых технологий получения многофункциональных покрытий на металлах и сплавах является одной из важнейших задач современной науки, техники и медицины. Необходимость повышения надежности и долговечности различных элементов конструкций выдвигает проблему создания антикоррозионных, антифрикционных, износостойких, термостабильных, биоактивных / биоинертных, гидрофобных, супергидрофобных слоев, обеспечивающих защиту металлов от воздействия агрессивных сред, высоких температур, механического и коррозионного разрушений. В качестве конструкционных материалов в машиностроении, технике и медицине широко используются в настоящее время металлы вентильной группы (алюминий, титан, ниобий, цирконий) и сплавы на их основе, которые, несмотря на удачное сочетание механических и физико-химических свойств, нуждаются в модифицировании поверхности, обеспечивающем ей новые функциональные возможности и защиту от разрушающих факторов.

Среди известных методов нанесения защитных покрытий на вентильные металлы и их сплавы большое распространение в последние годы получает метод ПЭО, основанный на поляризации материала в растворах электролитов при напряжениях, вызывающих протекание плазменных электрических разрядов на поверхности обрабатываемого электрода. ПЭО широко используется как в научных исследованиях, так и на практике для создания оксидных многофункциональных покрытий [72-74]. При ПЭО происходит оксидирование металла или сплава при повышенных значениях напряжения и плотности тока по сравнению с традиционным способом анодирования [75, 76]. В таких условиях на аноде в канале пробоя реализуются высокая температура до 10 000 К [77, 78] и давление до 10<sup>2</sup> МПа [79], интенсивный электронный и ионный перенос при критических значениях напряженности электрического поля (до  $\sim 10^6 - 10^7 \,\text{B/см}$ ), что в совокупности способствует электрохимическому синтезу с участием материала обрабатываемого электрода и компонентов электролита. Плазменные реакции сопровождаются переносом электронов через границу раздела «электрод – раствор» и протекают на поверхности электрода при прохождении токов большой плотности при анодной, катодной и анодно-катодной поляризации.

Существуют общепринятые теории, которые объясняют законы роста оксидных слоев на вентильных металлах. Образование оксидных слоев на начальных стадиях процесса описывается на основе экспериментальных данных уравнением А. Гюнтерщульце и Г. Бетца [80], с использованием которого показано, что при формировании оксидной пленки плотность анодного тока (I) есть функция напряженности электрического поля (E), изменяющаяся по экспоненциальному закону

$$I = \alpha \exp(\beta E), \qquad (3.20)$$

где  $\alpha, \beta$  – постоянные величины; E – напряженность электрического поля в оксиде, равная U/d (d – толщина пленки; U – падение электрического напряжения в пленке). Экспоненциальная зависимость свидетельствует о наличии потенциального барьера на пути продвижения иона. При гальваностатическом режиме, где I = const, толщина барьерной пленки (d) пропорциональна напряжению формирования

$$d = \frac{\beta U}{\ln I - \ln i_0} = mU, \qquad (3.21)$$

где *m* – коэффициент эффективности роста барьерной пленки; *i*<sub>0</sub> – ток обмена.

В работах [81–83] изучалась зависимость изменения толщины пленок от приложенного напряжения поляризации при анодировании ряда металлов. Результаты исследований показывают линейную зависимость толщины анодных оксидных пленок от конечного напряжения формирования. Данная формула верна только в области небольших формирующих напряжений ( $U_{\phi}$ ), при которых сохраняется линейная зависимость d от  $U_{\phi}$  [84]. Для широкой области потенциалов, включая потенциалы искрения и пробоя, в [85, 86] предложена обобщенная аналитическая зависимость

$$d = d_{\kappa p} \exp[k(U_{\phi} - U_{\kappa p})], \qquad (3.22)$$

где  $d_{\rm kp}$  – толщина пленки, соответствующая критическому напряжению;  $U_{\rm kp}$  – критическое напряжение, выше которого на электроде начинают протекать плазменные процессы; k – экспериментальная постоянная, зависящая от состава электролита и природы оксидируемого металла. Уравнение (3.22) хорошо описывает экспериментальные данные для сплавов как алюминия, так и титана. Для значений  $U_{\phi}$ , близких к  $U_{\kappa p}$ , разлагая уравнение (3.22) в ряд Тейлора, получим

$$d = d_{\rm kp} + k d_{\rm kp} (U_{\rm \phi} - U_{\rm kp}). \tag{3.23}$$

То есть уравнение (3.22) преобразуется в хорошо известное для доискровой области уравнение (3.21), описывающее линейную связь между толщиной оксида и конечным напряжением его формирования.

В работах [86–92] изучены закономерности роста в водных растворах электролитов оксидных слоев, формируемых на металлах и сплавах, характер изменения их полупроводниковых, гидрофобных свойств, зонной диаграммы, состава на различных стадиях электрохимического процесса. Разработана модель плазменного пробоя, ограниченного областью пространственного заряда полупроводникового материала пленки, реализуемого на начальной стадии плазменного электролитического оксидирования.



Рис. 3.21. Зависимость толщины пленки d (кривая l) и изменения линейных размеров титанового образца  $\Delta d$  (кривая 2) от напряжения формирования [87];

• - значения толщин, полученные из оптических измерений (шлифы);

 $\circ-$ значения толщин, рассчитанные из емкостных измерений

Метод ПЭО за счет контролирования процессов анодного растворения металлической подложки позволяет регулировать не только толщину покрытия, но и изменение линейных размеров детали после оксидирования [86, 87], при необходимости сохраняя неизменными её размеры (рис. 3.21).

Следует учитывать, что после высокоэнергетического воздействия при ПЭО происходит резкое охлаждение зоны пробоя до температуры электролита, что также не может не сказываться на физико-химических свойствах образуемых поверхностных слоев. Интенсивный массоперенос, обусловленный высокими значениями напряженности электрического поля, в сочетании с термолизом раствора в пограничной с пробоем области позволяет внедрять в покрытие компоненты электролита. Варьированием же состава электролита и режимов формирования можно дополнительно регулировать химический состав, следовательно, целенаправленно изменять свойства поверхностных слоев.

В работах [87, 88] изучено влияние плазменного электролитического оксидирования на механические, коррозионно-механические свойства титановых сплавов. Показано, что в результате ПЭО прочностные и пластические характеристики материала практически не меняются, увеличивается класс чистоты поверхности (при начальной обработке материала до 9-го класса включительно), под покрытием не образуется слоя металла, обогащенного растворенным кислородом. Образование такого слоя в процессе термического оксидирования приводит к значительному снижению коррозионномеханической прочности. ПЭО-покрытия обладают пониженной газопроницаемостью по водороду и кислороду по сравнению с естественным и термически полученным оксидами, что также влияет на коррозионно-механические свойства титановых сплавов, подвергобработке. поверхностной Результаты коррозионнонутых механических испытаний, проведенных при различных условиях нагружения, в том числе в малоцикловой области усталости, показали, что плазменное электролитическое оксидирование не ухудшает, а, наоборот, увеличивает долговечность титановых образцов (рис. 3.22).


Рис. 3.22. Зависимость электродного потенциала φ (*l*', *2*', *3*') и нагрузки разрушения *P* (*1*, *2*, *3*) от величины деформации δ для образцов из сплава титана: с ПЭО-покрытием (*l*', *l*); без покрытия (*2*', *2*); с термическим покрытием (*3*', *3*) [87, 88]

Повышенная коррозионно-механическая прочность сплавов титана с ПЭО-покрытиями на поверхности объясняется присутствием в поверхностном слое металла под покрытием аморфного подслоя, обладающего большей пластичностью по сравнению с кристаллической фазой. В этом подслое релаксируют механические напряжения, возникающие в покрытии при деформации [93–96].

Методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии (ЛЭИС) было установлено наличие под ПЭО-покрытием аморфизированного слоя металла (рис. 3.23), электрическое сопротивление которого существенно отличается в большую сторону от объемных кристаллических слоёв обрабатываемого материала [93– 96]. Трансформация металла, прилегающего непосредственно к покрытию, из кристаллической фазы в аморфную является результатом плазменного микросекундного высокотемпературного воздействия, осуществляемого в процессе ПЭО при последующем резком охлаждении вещества после затухания плазменного микроразряда.



Рис. 3.23. ЛЭИС измерения на образце с покрытием. Картографирование модуля импеданса в 3D (*a*) и 2D (*б*) изображениях [93]

Методом ультрамикротвердометрии были получены результаты (рис. 3.24), подтверждающие правильность сделанного вывода [93–96].



Рис. 3.24. 3D-изображение распределения по границе раздела подложка / покрытие значений микротвердости (*a*) и модуля упругости (*б*) [93]

Фазовый, химический состав и физико-химические характеристики плазменно-электролитических покрытий часто близки к известной керамике: стойкость к истиранию сочетается с высокими антикоррозионными характеристиками, жаростойкость – с электроизоляционными свойствами. Кроме того, покрытия обладают высокой адгезией к подложке.

Условия, реализуемые при плазменном процессе, позволяют формировать, согласно термодинамическим расчетам, на поверхности обрабатываемого металла или сплава поверхностные слои, обладающие практически важными свойствами. Соответствующим подбором состава электролита и условий электролиза, дополнительной обработки после ПЭО можно формировать композиционные покрытия, обладающие практически важными свойствами, в том числе антикоррозионными, гидрофобными, супергидрофобными, антифрикционными, сравнимыми по твердости и износостойкости [97-110]. Для модифицирования поверхности в состав покрытий необходимо вводить определенные химические соединения, обеспечивающие необходимые для данного изделия характеристики поверхностного слоя. Существенно модифицирующими свойства поверхности материала обладают покрытия, состоящие из таких соединений, как оксид алюминия α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид циркония ZrO<sub>2</sub>, диоксид титана TiO<sub>2</sub>, шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, двойной оксид Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, гидроксиапатит Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> и т.д. Для целенаправленного получения этих соединений в составе поверхностных ПЭО-слоев необходимо учитывать ряд факторов: форму нахождения анионных комплексов в растворе, их устойчивость, а также следовать другим основополагающим принципам направленного подбора составов электролитов [111]. В частности, необходимо учитывать наряду с прочими факторами изменение значения рН как в объеме раствора, так и в прианодной его области.

Для формирования на поверхности титана, алюминия, циркония, магния многофукциональных покрытий, обладающих к тому же ещё и антикоррозионными свойствами, необходимо дальнейшее развитие научно обоснованных принципов подбора составов электролитов и режимов плазменного электролитического оксидирования. Авторами монографии [111] проведены исследования формирования поверхностных слоев в электролитах, содержащих комплексные соединения алюминия и карбоновых оксикислот, с использованием импульсного источника тока, позволяющего регулировать форму поляризующего сигнала. Это существенно расширяет возможности направленного формирования оксидных гетероструктур, а также позволяет отследить влияние характеристик этого сигнала на физико-химические свойства образуемых покрытий. Кроме того, в работе установлена взаимосвязь между строением анионных комплексов, образующихся в растворе электролита, со структурой и свойствами формируемых при ПЭО поверхностных слоев. Проведенное исследование химического состава оксидных слоев, а также изучение распределения химических элементов матрицы и электролита по поверхности и сечению покрытий, рассматриваемые во взаимосвязи с условиями синтеза, дополнительно подтверждают перспективность использования данного способа обработки в практике.

### 3.4.2. Основные характеристики цитратсодержащего и ацетатсодержащего электролитов и режимы плазменного электролитического оксидирования

Как показали результаты работ [54–65], электролиты, содержащие катионы кальция, анионы уксусной и лимонной кислот, являются перспективными для получения методом плазменного электролитического оксидирования покрытий на титане, содержащих кальцийфосфатные соединения, в том числе и ГА.

Материалом, на который наносили покрытия при ПЭО, был технически чистый титан марки ВТ1-0 (Ті – 99,4%). В качестве тестируемых образцов применяли квадратные пластинки с округленными краями размером 10 мм × 10 мм × 1 мм из титана ВТ1-0 с биоактивными кальцийфосфатными покрытиями, сформированными по методике, указанной в работе [55], методом ПЭО. Перед оксидированием образцы из титана подвергали механической обработке с целью освобождения поверхности металла от заусенцев, наростов, различных дефектов, что необходимо для стандартизации поверхности образцов.

В качестве кальцийсодержащих компонентов электролита применяли водные растворы следующих соединений в различном концентрационном сочетании:  $Ca_3(C_6H_5O_7)\cdot 4H_2O$  – цитрат кальция и  $Ca(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$  – ацетат кальция. В качестве фосфорсодержащего компонента в электролит добавляли двузамещенный фосфат натрия  $Na_2HPO_4\cdot 2H_2O$ .

ПЭО проводили в монополярном (анодном) и биполярном (анодно-катодном) режимах, которые реализовали с помощью автоматизированной системы управления и контроля (АСУиК), состоящей из источника тока, контрольно-измерительного блока, персонального компьютера и программного обеспечения. В качестве источника тока использовали стандартный реверсивный теристорный агрегат типа ТЕР4-100.460H-2-2УХЛ4. АСУиК обеспечивает задание и контроль (с функцией отслеживания различного рода сбоев в работе системы) в режиме реального времени параметров технологического процесса [111].

Для формирования поверхностного слоя образец, изготовленный из титана ВТ1-0, погружали в водный раствор электролита и проводили плазменно-электролитическую обработку с использованием монополярного или биполярного режимов ПЭО. Обработку образца в монополярном гальваностатическом режиме проводили при эффективном значении плотности тока 0,67 А/см<sup>2</sup> и конечном напряжении формирования 350–380 В в течение 10 мин. В биполярном режиме ПЭО при получении образцов анодная составляющая поляризующего напряжения изменялась в потенциально-динамическом режиме от 0 до 280 В при скорости увеличения напряжения 0,25 В/с. Катодная составляющая подавалась в гальваностатическом режиме с эффективным значением плотности тока – 1,0 А/см<sup>2</sup>. Продолжительность обработки в биполярном режиме составляла 5 мин. Температуру электролита во всех экспериментах поддерживали в пределах 25–27°С.

Рентгенофазовый анализ покрытий был выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (BRUKER, Германия) с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Топологию поверхности в плоскости полученных покрытий изучали с помощью ска-

нирующего электронного микроскопа (СЭМ) S5500 (HITACHI, Япония). На этом же приборе определяли содержание элементов на поверхности покрытия методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Результаты исследований по установлению влияния состава электролита и условий поляризации (монополярный, биполярный режимы ПЭО) на фазовый, элементный составы покрытий, а также отношение Са / Р в сформированных на титане поверхностных оксидных слоях приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.15

	Тип обработки, режим	режим			Элементный состав, ат. %						
№ п/п	формирования покры- тия, состав электроли- та при ПЭО, г/л	Фазовый состав покрытия	Na	Р	Ca	Ti	0	Ca/P			
1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; биполярный	ТіО <sub>2</sub> (рутил, анатаз)	1,4	4,9	2,5	24,4	66,8	0,51			
2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; монополярный гальва- нодинамический	ТіО <sub>2</sub> (рутил, анатаз)	0,4	6,8	5,1	21,8	65,9	0,75			
3	Na₂HPO₄·12H₂O, 30; Ca₃(C <sub>6</sub> H₅O <sub>7</sub> )₂·4H₂O, 30; биполярный	$\begin{array}{c} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2,}\\ CaHPO_4{}^{,2}H_2O,\\ Ca(PO_3)_2{}^{,3}H_2O,\\ Ca_3(PO_4)_2,\\ CaO{}^{,2}P_2O_5 \end{array}$	1,7	15,2	21,3	0,5	61,3	1,40			
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, 25; Ca <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 50; биполярный	$\begin{array}{c} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2,} \\ Ca_3(PO_4)_2 \end{array}$	0,6	8,9	17,2	2,6	70,7	1,93			
5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 30; Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; монополярный, гальваностатический	ТіО <sub>2</sub> (рутил, анатаз), CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,7	15,9	2,8	10,1	69,5	0,18			

Условия формирования, фазовый и элементный состав кальцийфосфатных ПЭО-покрытий на титане [54]

Как известно, для синтеза молекулы ГА необходимо два гидроксид-иона, избыток которых присутствует при использовании в составе электролита трехзамещенного фосфата натрия. Однако, как отмечено в некоторых литературных источниках [112], ГА устойчив в области pH = 5–6, а согласно исследованиям [113], повышение pH увеличивает продолжительность синтеза ГА. Возможно, это является одной из причин, в силу которых в настоящей работе не удалось получить ГА в покрытии при введении Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O в состав электролита. По всей вероятности, формирование ГА в составе поверхностного слоя происходит при наличии в необходимой концентрации гидроксид-ионов, с одной стороны, а также при определенном значении pH (pH = 6,2–6,3) – с другой. Необходимо принимать в расчет подкисление электролита в прианодном пространстве, а значит, нейтрализацию части гидроксид-ионов, попавших в эту зону.

Согласно данным эксперимента, оптимальное сочетание факторов, определяющих синтез ГА, обеспечивается при введении в состав электролита именно  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . При добавлении других натриевых солей ортофосфорной кислоты, таких как  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  и  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ , ГА в составе покрытий обнаружен не был (см. табл. 3.15).

Кроме того, согласно данным эксперимента (табл. 3.15), важным фактором, определяющим синтез ГА в поверхностном слое, является характер поляризации при ПЭО. Только в биполярном режиме в электролите, содержащем двузамещенный фосфат натрия, был получен Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> в составе покрытия. Вероятно, при биполярном режиме обработки титана переполяризация электрода приводит к последовательному насыщению приэлектродного пространства ионами кальция и фосфата (при катодной поляризации приповерхностные слои электролита насыщаются ионами Ca<sup>2+</sup>, при анодной поляризации – ионами HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), которые, взаимодействуя, образуют молекулы кальцийфосфатных соединений: Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Кроме того, в биполярном режиме плазменно-электролитической обработки в состав плазмы вовлекается большое количество элементов электролита, что обеспечивает на поверхности имплантата более интенсивный электрохимический синтез кальцийфосфатных соединений из соответствующих элементов. Биполярный режим плазменного

электролитического формирования покрытий имеет некоторые преимущества перед монополярным режимом. В интервале катодной поляризации происходит переформирование двойного электрического слоя (Гельмгольца или Гуи–Чепмена), который снижает ионный транспорт и вероятность проникновения окисляющих реагентов к обрабатываемому электроду.

Кроме того, наряду с разупорядочиванием двойного электрического слоя электролита в катодный период происходит также переформирование двойного электрического слоя в материале самого покрытия (область пространственного заряда). В силу этих причин при последующем положительном смещении на аноде реализуются более мощные плазменные разряды. В состав плазмы при этом попадает большее количество элементов электролита. Ионы Ті<sup>4+</sup>, выходящие в электролит с поверхности обрабатываемого образца, связываются с цитрат- или ацетат-ионами в растворимые комплексы, которые остаются в растворе, что позволяет избежать осаждения нерастворимых гидроксидов титана, в частности на поверхности формируемого покрытия. Выделяемая при термической деструкции анионных комплексов теплота обеспечивает большую длительность теплового воздействия на формируемый материал оксидного слоя (по сравнению с длительностью, обеспечиваемой разрушением легких анионов), что способствует, в свою очередь, переходу метастабильного состояния соединений, входящих в материал покрытия, в стабильные. Это влияет на морфологию поверхностных слоев, изменяет антикоррозионные характеристики покрытий [58, 111].

Из анализа литературных данных следует, что авторы большинства работ, в которых формировали покрытия, содержащие Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, применяли ГА в виде суспензии, добавляя его в электролит [66–71]. В работах [54–65] ГА был синтезирован в процессе ПЭО на поверхности титана из элементов, входящих в состав электролита. Это было подтверждено результатами модельного эксперимента, подтверждающего ключевое влияние плазменно-электролитического процесса на образование Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Для этого в стеклянном сосуде были смешаны и нагреты при интенсивном перемешивании водная суспензия цитрата кальция 4водного (Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), (30 г/л) и раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O), (30 г/л). Образовавшийся при этом осадок был проанализирован. В составе полученного осадка были обнаружены трикальцийфосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, тетрагидрат цитрата кальция Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)·4H<sub>2</sub>O и метафосфат натрия NaPO<sub>3</sub>. ГА обнаружен не был. Следовательно, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> не образуется из компонентов раствора электролита при их непосредственном соединении, а синтезируется в режиме ПЭО на поверхности титана из элементов, входящих в состав электролита.

### 3.4.3. Структура и физико-механические свойства плазменно-электролитеческих кальцийфосфатных покрытий в ацетатсодержащем и цитратсодержащем электролитах

Исследование элементного состава покрытий показало, что во всех образцах присутствуют кальций и фосфор (см. табл. 3.15), в то время как рентгенофазовый анализ не подтвердил наличия кальцийфосфатных соединений в некоторых покрытиях. Это означает, что такие соединения присутствуют либо в концентрации менее 10% (предел обнаружения рентгенофазового анализа), либо находятся в составе рентгеноаморфной фазы.

В результате проработки различных кальцийсодержащих электролитических систем, а также режимов оксидирования, было установлено, что методом ПЭО на поверхности титана ВТ1-0 можно формировать различные кальцийфосфатные покрытия, в том числе содержащие ГА (рис. 3.25).

Различные кальцийсодержащие соли были выбраны в качестве компонентов электролита с целью формирования ПЭО-покрытий на титане с отношением Са / Р, близким к отношению в костной ткани человека (1,67). Данные энергодисперсионной спектроскопии позволили вычислить отношение кальция к фосфору, которое показывает степень соответствия состава покрытия, полученного методом ПЭО, составу минеральной составляющей костной ткани. В табл. 3.15 приведены составы электролитов, условия формирования, фазовый и элементный составы и отношение Са / Р для покрытий, полученных на титане в электролитах, содержащих цитрат и ацетат кальция с добавлением двузамещенного фосфата натрия. Как следует из анализа результатов эксперимента, приведенных в табл. 3.15, покрытия, полученные в цитрат- и ацетатсодержащих электролитах, включают в свой состав ГА.



Рис. 3.25. Типичная дифрактограмма титанового образца с покрытием, полученным в ацетатсодержащем электролите: • − Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>; ▲ − Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [58]

При исследовании методом растровой электронной микроскопии морфологии покрытий, полученных в цитратфосфатном и ацетатфосфатном электролитах, было установлено, что поверхность развитая имеет поры, наличие которых благоприятно для врастания в них костной ткани и формирования прочного соединения имплантата с костью (рис. 3.26, a,  $\delta$ ).



Рис. 3.26. РЭМ-изображения поверхности образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными: *a* – в цитратфосфатном электролите; *δ* – в ацетатфосфатном электролите [58]

Одним из преимуществ пористых покрытий является перспектива их использования для создания композиционных гетероструктур. Поры и неровности в поверхности покрытий могут быть заполнены различными лекарственными веществами, например антибиотиками, чтобы дополнительно снизить вероятность возникновения воспалительных процессов при использовании имплантатов. Поверхность полученного покрытия может быть обработана порошком ультрадисперсного политетрафторэтилена, который наносится на поверхность трибоэлектрическим способом и после отжига в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 100°С частично запечатывает поры, благодаря чему полимер препятствует одномоментному вымыванию лекарства, увеличивая продолжительность терапевтического действия [56, 100, 114, 115].

Развитая пористая поверхность полученного покрытия и его состав, близкий к минеральному составу костной ткани, предполагают быстрое вживление имплантата за счет того, что костная ткань прорастает в поры его поверхности (рис. 3.26).

Таким образом, в результате проведенных исследований [54– 65] показана перспективность формируемых на титане ВТ1-0 методом ПЭО поверхностных слоев, содержащих ГА и фосфаты кальция и обладающих приемлемой для практического использования морфологической структурой. Полученные данные о фазовом, элементном составе, морфологии исследуемых слоев позволяют предполагать возможность их практического применения в медицине. Формируемые покрытия, благодаря своему составу, близкому к минеральному составу костной ткани и наличию системы разветвленных пор, могут найти применение в имплантационной хирургии. Оптимальное сочетание факторов, определяющих синтез ГА, обеспечивается введением в состав электролита Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. При добавлении других натриевых солей ортофосфорной кислоты ГА в составе покрытий обнаружен не был.

Одним из самых важных условий для заместителей кости, в особенности для тех, которые используются в качестве нагруженных деталей, является близость их механических характеристик свойствам естественной костной ткани. Изделия из титана имеют модуль упругости E = 80 ГПа (при микротвердости H = 2,7 ГПа), что значительно больше по сравнению с естественной костью, для которой E = 20 ГПа (при H = 0,6-0,8 ГПа) [58, 60]. Несоответствие этих параметров является причиной возникновения краевых напряжений в месте соединения имплантата с окружающей костью. При определенных величинах деформаций, возникающих при нагрузках, иногда случается отслоение кости от имплантата, приводящее к некрозу. Поэтому в данной работе были изучены механические и упруго-пластические характеристики кальций-фосфатных поверхностных слоев на титане (рис. 3.27).

Из анализа рис. 3.27 следует, что характер нагрузочной кривой отличен для покрытия и подложки. При постепенно возрастающей нагрузке для поверхностного слоя, содержащего кальцийфосфатные соединения (кривая 2), из-за морфологических особенностей (пористости, развитости поверхности) постепенно происходит нарушение микроструктуры поверхности, обусловленное разрушением стенок пор, в результате чего на кривой 2 наблюдаются небольшие изгибы. Согласно проведенным измерениям, микротвердость поверхностного ПЭО-слоя составила 2,2 ГПа, что в несколько меньше микротвердости титана ВТ1-0 (2,7 ГПа). В то же время модуль Юнга для покрытия (E = 30 ГПа) почти в 2,5 раза меньше по сравнению с подложкой (E = 80 ГПа). Таким образом, сформиро-

ванное на поверхности титана кальцийфосфатное покрытие имеет более близкие к естественной костной ткани механические характеристики по сравнению с подложкой, что также является важным достоинством получаемых методом ПЭО оксидных гетерогенных слоёв. Кальцийфосфтное покрытие в этой ситуации может выполнять функции демпфера, минимизируя вероятность отслоения кости от имплантата при деформациях.



Рис. 3.27. Нагрузочно-разгрузочная динамическая зависимость глубины проникновения индентора (D) в образец от нагрузки (F): 1 – образец без покрытия; 2 – образец с покрытием, полученным в цитрат- и ацетатсодержащем электролите [60]

Как показал предварительный анализ данных, электрохимические и механические характеристики образцов с покрытиями, сформированными в цитрат- и ацетатсодержащем электролите, очень близки по значениям. Поэтому в тексте данного подпараграфа представлены типичные для этих образцов экспериментальные результаты.

Для оценки биологической активности образцов с ПЭОпокрытиями использовали выдержку исследуемых образцов в ис-

среде. кусственной имитирующей плазму крови человека (Simulated Body Fluid - SBF). Образцы помещались в модельную среду при постоянной температуре  $37 \pm 0.5$ °C. При этом раствор меняли каждые двое суток в течение месяца. Состав SBF-раствора [116] включает следующие исходные компоненты: NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, деионизированную дистиллированную воду. pH = 7,4 достигался добавлением трис-гидроксиметил-аминометана ((CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>) и раствора 1 М HCl. В работах [58, 60, 65] исследовались образцы с покрытиями на титане BT1-0, полученные в цитрат- и ацетатфосфатном электролитах в режиме плазменного электролитического оксидирования. В состав поверхностных слоёв, согласно данным рентгенофазового анализа (см. табл. 3.15), входят кальцийфосфатные соединения.

На рис. 3.28 представлены РЭМ-изображения образцов до и после проведения испытаний в SBF-растворе. После выдержки покрытий в насыщенном по ионам  $Ca^{2+}$  и  $PO_4^{3-}$  SBF-растворе происходят минерализация и осаждение кристаллов кальцийфосфатных соединений на активных центрах поверхности покрытия.



Рис. 3.28. РЭМ-изображение поверхности образца титана ВТ1-0 с покрытием, полученным в цитрат- и ацетатсодержащем электролите: до (*a*) и после (б) выдержки в SBF-растворе в течение 30 сут [65]

Как следует из анализа приведенных фотографий, после выдержки покрытия в растворе, имитирующем плазму человеческой крови, поверхность образца выравнивается, происходит формирование чешуйчатой структуры ГА, присутствие которого подтверждается методом ренгенофазового анализа.

ПЭО-слои, сформированные в ацетат- и цитратсодержащем электролите, показывают приблизительно одинаковую активность при испытании в SBF, поэтому на рис. 3.28 приведены изображения поверхности только для одного формирующего электролита.

Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работах [117-121], в которых констатируется, что кальцийфосфатные покрытия с определенным уровнем шероховатости могут индуцировать образование кристаллического ГА. Авторами работы [121] было показано, что при выдержке образца с покрытием в SBF-растворе на поверхности покрытия наблюдается рост ГА, образование которого в данных условиях является критерием биоактивности пленки. Покрытие улучшает биоактивность оксидной пленки и стимулирует биологические реакции in vivo, ускоряя рост кости и уменьшая время вживления имплантата. Как известно, полученные методом ПЭО покрытия на титане во многих случаях содержат помимо кальцийфосфатного покрытия еще и диоксид титана (в модификации рутил и анатаз). Изоэлектрическая точка рутила 4,6  $\pm$  0,4, анатаза 5,9  $\pm$  0,2 [122]. В SBF-растворе рутил и анатаз могут заряжаться отрицательно и адсорбировать электро-статические ионы Ca<sup>2+</sup> на поверхности покрытия. Последние, притягивая анионы OH<sup>-</sup> и HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, создают перенасыщение фосфата кальция в приповерхностном слое покрытия. При определенных условиях фосфат кальция может минерализоваться из раствора с образованием ГА.

Методом энергодисперсионной спектроскопии (рис. 3.29) исследованы образцы с кальцийфосфатным покрытием до и после выдержки в искусственном физиологическом растворе в течение 30 сут.

Анализ ЭДС-диаграммы показывает отсутствие сигнала Ті после выдержки образца в SBF-растворе, что объясняется образованием существенного по толщине слоя ГА.

Изучение данных энергодисперсионной спектроскопии показывает увеличение концентрации Са и увеличение отношения Са / Р

на поверхности образца, находящегося в течение 30 сут в SBFрастворе.



Рис. 3.29. Данные энергодисперсионной спектроскопии ПЭО-покрытия: до (*a*) и после (*б*) выдержки в SBF растворе в течение 30 сут [58]

Таким образом, исследования защитных поверхностных слоев на титане, плазменного электролитического оксидирования, проведенные в SBF-растворе, показали, что полученные покрытия, содержащие ГА, проявляют биоактивные свойства.

#### Заключение

Использование для нанесения покрытий микроплазменным методом электролита, содержащего кальций и фосфор в растворенной форме, обеспечивает синтез β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и позволяет получить кальцийфосфатные покрытия с соотношением Ca / P в диапазоне 1,1– 1,5. Это достигается при помощи введения в раствор сильного комплексообразователя – этилендиаминтетраацетата и контроля pH.

Исследованы микроструктура и физико-механические характеристики кальцийфосфатных покрытий (толщина, шероховатость, адгезионная прочность, фазовый состав, соотношение Са / Р), полученных на поверхности ультрамелкозернистого титана в двух микроплазменных режимах – анодном однополупериодном с паузой и анодно-катодном. Показано, что адгезионная прочность (10–35 МПа) напрямую зависит от толщины (10–100 мкм) и шероховатости (Ra = 1,5–8,5 мкм) покрытий. Проведено исследование процесса растворения кальцийфосфатных покрытий в физиологическом растворе. Показано, что уменьшение массы на 4–6% и выход ионов кальция (II) в раствор наблюдаются только в течение первой недели, что связано с его насыщением.

При плазменно-электролитическом оксидировании оптимальное сочетание факторов, определяющих синтез гидроксиапатита, обеспечивается введением в состав цитрат- и ацетатсодержащего электролита и двузамещенного фосфата натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  и использованием биполярного режима. Сформированное на поверхности титана кальцийфосфатное покрытие имеет более близкие к естественной костной ткани механические характеристики (по сравнению с подложкой) и может выполнять функции демпфера, минимизируя вероятность отслоения кости от имплантата при деформациях. Проведенные испытания покрытий в искусственном SBF-растворе продемонстрировали биологическую активность изучаемых поверхностных слоёв.

#### Литература

- 1. Карлов А.В., Хлусов И.А. Способ получения кальцийфосфатных порошков. Патент РФ № 2233177. Опубл. 27.07.2004.
- 2. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация / пер. с нем. ; под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск : Ветер, 2007. 137 с.
- Dorozhkin S. Calcium orthophosphates // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 1061–1095.

- 4. *Dorozhkin S.* Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine // Materials. 2009. Vol. 2. P. 399–498.
- Dorozhkin S. Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine // Materials. 2009. Vol. 2. P. 1975–2045.
- 6. Layrolle P., Lebugle A. Synthesis in pure ethanol and characterization of nanosized calcium phosphate fluorapatite // Chemistry of Materials. 1996. Vol. 8, № 1. P. 2021–2029.
- 7. *Yeong B., Junmin X., Wang J.* Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from calcium oxide and brushit // J. Am. Ceram. Soc. 2001. Vol. 84, № 2. P. 465–467.
- Montero M.L., Saenz A., Rodriguez J.G. Electrochemical synthesis of nanosized hydroxyapatite // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41, № 7. P. 2141– 2144.
- 9. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 1. С. 15–32.
- 10. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция М.: Наука, 2005. 204 с.
- 11. Патент РФ № 2179437 от 10.06.2001. Аморфный, карбонированный и фторированный гидроксиапатит для зубных паст и способ его получения // Арсеньев П.А., Балин В.Н., Дощицын Ю.Ф.
- 12. Патент РФ № 2100274 от 27.12.1997. Способ получения гидроксиапатита кальция // Заплешко Н.Н., Голота А.Ф., Гречишников В.И.
- 13. *Чайкина М.В.* Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск : Изд-во СО РАН филиал «Гео», 2002. 223 с.
- 14. *Monma H.J.* Processing of synthetic hydroxyapatite // J. Ceram. Soc. Jap. 1980. Vol. 28, № 10. P. 97–102.
- 15. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А. Гидроксиапатитная биокерамика // ЖВХО. 1991. Т. 31, № 10. С. 683–690.
- 16. *Niu Jinlong, Zhang Zhenxi, Jiang Dazong.* Investigation of phase evolution during the thermochemical synthesis of tricalcium phosphate // J. Mater. Synthesis and Processing. 2001. Vol. 9, № 5. P. 235–240.
- 17. *Greish Y.E., Brown P.W.* Phase evolution during the formation of stoichiometric hydroxyapatite at 37,4°C // J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater. 2003. Vol. 67. P. 632–637.
- 18. *Jinawath S.* Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite from natural source // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2002. Vol. 13. P. 491–494.

#### Глава 3. Синтез биопокрытий на основе фосфатов кальция

- Huang L., Xu K., Lu J. A study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2000. Vol. 11. P. 667–673.
- Ashok M., Narayana Kalkura S., Meenakshi Sundaram N. Growth and characterization of hydroxyapatite crystals by hydrothermal method // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2007. Vol. 18. P. 895–898.
- Yanbao Li, Wenjian Weng. Surface modification of hydroxyapatite by stearic acid: characterization and in vitro behaviors // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008. Vol. 19. P. 19–25.
- 22. *Yanbao Li, Wenjian Weng, Kui Cheng.* Preparation of amorphous calcium phosphate in the presence of poly(ethylene glycol) // J. Mater. Sci. 2003. Vol. 22. P. 1015–1016.
- Cihlar Ja., Castkova K. Direct synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by hydrothermal hydrolysis of alkylphosphates // Monatshefte fur Chemie. 2002. Vol. 133. P. 761–771.
- Jiwen Wang, Leon L. Shaw. Synthesis of high purity hydroxyapatite nanopowder via sol-gel combustion process // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2009. Vol. 20. P. 1223–1227.
- 25. Jarcho M., Kay J., Gumaer K. et al. Tissue, cellular and subcellular events at the bone-ceramic hydroxyapatite interface // J. Bioengineering. 1977. Vol. 1. P. 79–92.
- Fulmer M.T., Brown P.W. Hydrolysis of dicalcium phosphate dihydrate to hydroxyapatite // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1998. Vol. 9. P. 197–202.
- 27. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8, № 1. С. 44–50.
- Zyman Z.Z., Rokhmistrov D.V., Glushko V.I. Structural and compositional features of amorphous calcium phosphate at the early stage of precipitation // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2010. Vol. 21. P. 123–130.
- 29. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 8. С. 1005–1014.
- Leskiv M., Lagoa A.L.C., Epple M. Energetics of calcium phosphate nanoparticle formation by the reaction of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> // J. Phys. Chem. 2009. Vol. 113, № 14. P. 5478–5484.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- Ganesan K., Epple M. Calcium phosphate nanoparticles as nuclei for the preparation of colloidal calcium phytate // New J. of Chemistry. 2008. Vol. 32. P. 1326–1330.
- 32. Zuman Z., Epple M., Rokhmistrov D. On impurities and the internal structure in precipitates occurring during the precipitation of nanocrystalline calcium phosphate // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2009. Vol. 40, № 4. P. 297–301.
- 33. Jarcho M., Bolen C.H. Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form // J. Mater. Sci. 1976. Vol. 11. P. 2027–2035.
- 34. Петровская Т.С., Рассказова Л.А., Куляшова К.С. и др. Синтез и исследование обычного и карбонатзамещенного гидроксилапатита // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 3. С. 86–90.
- 35. Куляшова К.С., Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В. и др. Синтез и исследование физико-химических свойств гидроксиапатита и его использование для формирования биопокрытий методом микродугового оксидирования на цирконий-ниобиевом сплаве // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине 2010», 4–7 октября 2010 г. Томск : Изд-во ТПУ, 2010. С. 72–79.
- 36. *Лурье Ю.Ю*. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1989. 448 с.
- 37. Belevantsev V.I., Terleeva O.P., Markov G.A. et al. Zaschch. Met. 34. 1998. S. 469.
- 38. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.И. Новое явление в электролизе // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. № 12, вып. 5. С. 33–34.
- Terleeva O., Oh Y.-J., Ok M.-R., Slonova A., Kireenko I., Kireenko D.-H. I., Lee D.-H. The Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of Microplasma Electrolytic Coatings Produced on a Ti-6A- 4V Alloy // Materials Transactions. 2006. Vol. 47, № 7.
- 40. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I., Mironov I.V., Legostaeva E.V., Khlusov I.A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Effect of Parameters of Microplasma modes and Electrolyte Composition on Characteristics of Calcium Phosphate Coatings on titanium for medical Applications // Surface and Coatings Technology. 2010. № 205. P. 1723–1729.
- 41. Терлеева О.П., Легостаева Е.В., Романенко Е.П., Слонова А.И., Шаркеев Ю.П. Кальцийфосфатные покрытия медицинского назначения //

Сборник трудов научной конференции «Фундаментальные науки – медицине». 2–5 сентября 2008 г. Новосибирск : Арта, 2008. С. 38–40.

- 42. Слонова А.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Марков Г.А. Некоторые закономерности формирования микродуговых покрытий // Электрохимия. 1992. Т. 28, вып. 9. С. 1280.
- 43. *Терлеева О.П., Уткин В.В., Слонова А.И.* Особенности поведения напряжения в сложных токовых режимах микроплазменных процессов // Защита металлов. 1999. Т. 35, № 2.
- 44. Слонова А.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. О роли состава силикатного электролита в анодно-катодных микродуговых процессах // Защита металлов. 1997. Т. 33, № 2. С. 208–212.
- 45. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И. О контроле электролитов в микроплазменных процессах создания композиционных покрытий на токопроводящих материалах // Сборник научных трудов «Химия: фундаментальные и практические исследования, образование» : Всерос. симп. (ХИФПИ-02) 24–27 июня 2002 г. в Хабаровске. Хабаровск : Дальнаука, 2002. Т. 1. С. 145, 146.
- 46. Богута Д.Л., Руднев В.С., Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И. Влияние переменной поляризации на характеристики покрытий, формируемых из полифосфатных электролитов Ni(II) и Zn(II) // ЖПХ. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 253–259.
- 47. *Liu F., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L.* Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment // Ceramics International. 2006. № 32. P. 527–531.
- 48. *Stability* constants of metal ion complexes. Part B / ed. by D.D. Perrin. Perg. Press. Oxford, 1979. P. 759.
- 49. *Dorozhkin S.V., Epple M.* Biological and medical Significance of Calcium Phosphates // Angew. Che. Int. 2002. Vol. 41. P. 3130–3146.
- 50. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М. : Изд-во иностр. лит., 1962. 690 с.
- 51. Gan Y., Dai K., Zhang P., Tang T., Zhu Z., Lu J. // Biomaterials. 2008. № 29. P. 3973.
- 52. *Ghosh S.K., Nandi S.K., Kundu B., Datta S., De D.K., Roy S.K., Basu D.* // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2008. № 86. P. 217.
- 53. Синицына О.В., Вересов А.Г., Ковалева Е.С., Коленько Ю.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Получение гидроксилапатита гидролизом α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // Известия РАН. Сер. хим. 2005. № 1. С. 78.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 54. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Нистратова М.В. Способ нанесения кальцийфосфатного покрытия на имплантаты из титана и его сплавов. Патент РФ № 2348744. Опубл. 10.03.2009. Бюл. № 7.
- 55. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Нистратова М.В. Формирование на титане поверхностных слоев, содержащих гидроксиапатит // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 8. С. 24–30.
- 56. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 2. С. 20–25.
- 57. Патент на изобретение № 2445409 (приор. 17.03.2011). Способ получения антикоррозионных кальцийсодержащих покрытий на сплавах магния // Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Егоркин В.С. Опубл. 20.03.2012. Бюл. № 8.
- 58. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Кальцийфосфатные биоактивные покрытия на титане // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 47–57.
- 59. Куляшова К.С., Гнеденков А.С., Легостаева Е.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П. Электрохимические свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на цирконии, сформированных в электролитах на основе синтезированного и биологического гидроксиапатита // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. Вып. 12/3. С. 50–53.
- 60. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Биоактивные покрытия на титане, их формирование и свойства // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. 2010. Т. 33–47.
- 61. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 49–59.
- 62. Gnedenkov S.V., Scharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and Properties of Bioactive Surface Layers on Titanium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2, № 5. P. 474–481.

#### Глава 3. Синтез биопокрытий на основе фосфатов кальция

- 63. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Егоркин В.С., Пузь А.В., Сергиенко В.И. Кальцийфосфатные покрытия на резорбируемых магниевых имплантатах // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 88–94.
- 64. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Пузь А.В., Егоркин В.С., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. Биоактивные покрытия на поверхности наноструктурированного титана материалов // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. Владивосток : ИАПУ ДВО РАН, 2011. С. 66–77.
- 65. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Функциональные покрытия для имплантационных материалов (обзор) // Тихоокеанский медицинский журнал. 2012. № 1. С. 12–19.
- 66. Zysset P.K., Guo X.E., Hofler C.E., Moore K.E., Goldstein S.A. Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bone lamellae measured by nanoindentation in the human femur // J. of Biomechs. 1999. Vol. 32. P. 1005–1012.
- 67. Колобов Ю.Р., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В. и др. Биокомпозиционный материал с высокой совместимостью для травматологии и ортопедии // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 4. С. 2–9.
- 68. Патент РФ № 2291918. Кальцийфосфатное покрытие на титане и титановых сплавах и способ его нанесения // Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. Опубл. 20.01.2007.
- 69. Патент РФ № 2159094. Способ нанесения покрытия на имплантат из титана и его сплавов // Карлов А.В., Шахов В.П., Игнатов В.П. Опубл. 20.11.2000.
- Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. и др. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины // Физическая мезомеханика. 2004. Спецвыпуск. Т. 7, ч. 2. С. 123–126.
- 71. Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В., Хлусов И.А., Легостаева Е.В., Шашкина Г.А. Структура, механические характеристики и остеогенные свойства биокомпозиционного материала на основе субмикрокристаллического титана и микродугового кальцийфосфатного покрытия // Физическая мезомеханика. 2005. Спецвыпуск. Т. 8. С. 83–86.
- 72. Петросянц А.А., Малышев В.Н., Фёдоров В.А., Марков Г.А. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования // Трение и износ. 1984. Т. 5, № 12. С. 350–354.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 73. Малышев В.Н., Булычев С.И., Марков Г.А., Федоров В.А., Петросянц А.А., Кудинов В.А., Шоршоров М.Х. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. 1985. № 1. С. 82–87.
- 74. Марков Г.А., Терлеева О.И., Шуленко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // Сборник трудов Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. М.М. Губкина. 1985. Вып. 185. С. 54–64.
- 75. Верник С., Пиннер Р. Химическая и электролитическая обработка алюминия и его сплавов. Л. : Судпромгиз, 1960. 387 с.
- 76. Томашов Н.Д., Тюкина Н.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М. : Машиностроение, 1968. 155 с.
- 77. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М. : Наука, 1971. 155 с.
- 78. Николаев А.В., Марков Г.А., Пищевицкий В.Н. Новые явления в электролизе // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 5, № 12. С. 32–33.
- 79. Krysman W., Kurze P., Dittrich K.H., Schneider H.G. Process characteristic and parameters of anodic oxidation by spark discharge // Crystal. Res. and Technol. 1984. Vol. 19, № 7. P. 973–979.
- 80. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. М. : Оборонгиз, 1938. 198 с.
- Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом // Трение и износ. 1988. Т. 9, № 2. С. 286–290.
- 82. Вагина И.А., Ишмуратова А.С. Сравнительная оценка некоторых свойств черных фазовых оксидов алюминия, полученных в различных электролитах // Анодное окисление металлов. Казань : КАИ, 1981. С. 27–30.
- 83. Богоявленский А.Ф., Шипунина Г.В. Изменяемость содержания структурных анионов в фазовом анодном оксиде циркония, полученном из фторидно-сульфасалицилатного электролита, от параметров процесса // Анодное окисление металлов. Казань : КАИ, 1981. С. 62–65.
- 84. *Marchenoir T.C., Loup J.P., Masson J.* Etude des couches poreuses formees par oxydation anodique du titane sous fortes tensions // Thin Solid Films. 1980. Vol. 66, № 3. P. 357–369.

#### Глава 3. Синтез биопокрытий на основе фосфатов кальция

- 85. Руднев В.С., Гордиенко П.С. Зависимость толщины покрытия от потенциала МДО // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 2. С. 304–307.
- 86. Глущенко В.Ю., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Звычайный В.П., Коркош С.В., Малышев В.Н., Нуждаев В.А., Сергиенко В.И., Хрисанфова О.А. Физико-химические основы и практическая реализация технологии микродугового оксидирования в судостроении и судоремонте // Вестник ДВО РАН. 1999. № 1. С. 89–101.
- 87. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Щербинин В.Ф., Лошакова Н.И. Коррозионно-механические свойства диэлектрических МДО-покрытий на титане // Вестник ДВО РАН. 1995. № 2 (60). С. 56– 61.
- 88. Gnedenkov S.V., Gordienko P.S. Sinebrukhov S.L., Khrisanphova O.A., Skorobogatova T.M. Anticorrosion, Antiscale Coatings Obtained on the Surface of Titanium Alloys by Microarc Oxidation Method and Used in Seawater // Corrosion. 2000. № 1 (56). P. 24–31.
- 89. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Электрохимическая импедансная спектроскопия оксидных слоев на поверхности титана // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 8. С. 963–971.
- 90. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура / электролит // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 3. С. 235–250.
- 91. Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., *Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B.* Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. № 38. P. 61–66.
- 92. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskay A.K. Anticorrosion performance of composite coatings on low-carbon steel containing highlyand superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // Corrosion Science. 2012. Vol. 55. P. 238–245.
- 93. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В. Исследование поверхностных гетерослоёв методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 3. С. 345–352.
- 94. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. The Influence of Plasma Electrolytic Oxidation on the Mechanical Characteristics of the NiTi Alloys // Surface Engineering. 2009. Vol. 25, № 8. P. 565–569.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 95. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface // Physics Procedia. 2012. Vol. 23. P. 98–101.
- 96. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Gnedenkov A.S. The Composition Protective Coatings on the Nitinol Surface // Materials and Manufacturing Processes. 2008. Vol. 23, № 8. P. 879–883.
- 97. Egorkin V.S., Boinovich L.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical properties of functional hybrid coatings on titanium // Physics Procedia. 2012. Vol. 23. P. 106–109.
- 98. Gnedenkov S.V., Khrisanphova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Kovryanov A.N., Scorobogatova T.M., Gordienko P.S. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using plasma micro-discharge // Surface and Coatings Technology. 2000. № 1 (123). P. 24–28.
- 99. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Gordienko P.S., Iwatsubo S., Matsui A. Composition and adhesion of protective coatings on aluminium // Surface & Coatings Technology. 2001. Vol. 145/1–3. P. 146, 151.
- 100. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloy // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16, № 4–6. P. 387–405.
- 101. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface & Coatings Technology. 2010. Vol. 204, № 14, 15. P. 2316–2322.
- 102. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Effect of Conditions of Treatment with Ultrafine Polytetrafluoroethylene on Properties of Composite Coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. Vol. 46, № 7. P. 823–827.
- 103. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Buznik V.M., Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B. Hydrophobic Properties of Composite Fluoropolymer Coatings on Titanium // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. Vol. 47, № 1. P. 93–101.
- 104. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Механизм коррозионных процессов на границе раздела гетерооксидная структура / электролит // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 2. С. 11–19.
- 105. Минаев А.Н., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Цветков Ю.А., Самохин А.В. Композитные покрытия,

формируемые плазменным электролитическим оксидированием // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 1–10.

- 106. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Емельяненко А.М., Алпысбаева Д.А., Бойнович Л.Б. Особенности протекания электрохимических процессов при контакте растворов хлорида натрия с поверхностью супергидрофобных покрытий на титане // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 3. С. 369–379.
- 107. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Mashtalyar D.V., Ustinov A.Yu., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. Magnetic Properties of Surface Layers Formed on Titanium by the Method of Plasma Electrolytic Oxidation // Inorganic Materials: Applied Research. 2012. Vol. 3, № 2. P. 151–156.
- 108. Sidorova M.V., Sinebrukhov S.L., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. Effect of PEO-modes on the electrochemical and mechanical properties of coatings on MA8 magnesium alloy // Physics Procedia. 2012. Vol. 23. P. 90–93.
- 109. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Устинов А.Ю. Силикатные защитные покрытия на стали // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 26–32.
- 110. Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Чередниченко А.И. Влияние примесей в оксидной гетероструктуре на механизм переноса заряда // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 3. С. 21–28.
- 111. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах. Владивосток : Дальнаука, 2008. 143 с.
- 112. Han Y., Hong S.-H., Xu K. Structure and in vitro bioactivity of titaniabased films by micro-arc oxidation // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 168. P. 249–258.
- 113. Ярош Е.Б., Дмитревский Б.А., Нарыжный В.П., Цветков С.К. Некоторые характеристики синтезируемых образцов гидроксидапатита // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, № 6. С. 1029–1031.
- 114. Патент на изобретение № 2316357. Способ получения биосовместимых фторполимерных покрытий на изделиях из нитинола / Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Опубл. 10.02.2008 г. Бюл. 4.
- 115. Патент на изобретение № 2319797. Способ получения защитных покрытий на изделиях из нитинола / Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В. Опубл. 20.03.2008 г. Бюл. 45.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 116. *Kokubo T., Takadama H.* How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 2907–2915.
- 117. Wei D., Zhow Y., Jia D., Wang Y. Biomimetic apatite deposited on microarc anatase-based ceramic coatings // Ceramic International. 2008. Vol. 34. P. 1139–1144.
- 118. *Wei D., Zhow Y., Jia D., Wang Y.* Characteristics and in vitro bioactivity of a microarc-oxidized TiO<sub>2</sub>-based coating after chemical treatment // Acta Biomaterialia. 2007. Vol. 3. P. 817–827.
- Wei D., Zhow Y., Jia D., Wang Y. Characteristics of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. P. 5045–5050.
- 120. Ryu H.S., Song W.-H., Hong S.-H. Biomimetic apatite induction of Pcontaining titania formed by microarc oxidation before and after hydrothermal treatment // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202. P. 1853–1858.
- 121. *Huang P., Xu K.-W., Han Y.* Preparation and apatite layer formation of plasma electrolyte oxidation film on titanium for biomedical application // Materials Letters. 2005. Vol. 59. P. 185–189.
- 122. Hanawa T., Kon M., Doi H. et al. Amount of hydroxyl radical in calcium-ion implanted titanium and point of zero charge of constituent oxide of the surface modified layers // J. Material. Sci. : Mater. Med. 1998. Vol. 9. P. 89–92.

## Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ, ТРИБОЛОГИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ БИОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

# 4.1. Коррозионное поведение титана и циркония в различных средах

# 4.1.1. Влияние структурного состояния титана и циркония на коррозионное поведение в различных средах

Титан и цирконий во многих агрессивных средах имеют высокую коррозионную стойкость, которая определяется наличием оксидной пленки на поверхности и высокой скоростью ее образования, особенно в окислительных средах и при наличии воды [1–6]. Помимо этого, изолирующий слой оксидов снижает скорость процессов обмена электронами (возникновение микрогальванических элементов на поверхности) между металлом и биологической средой вокруг него при имплантации, которые могут оказать значительный электрохимический эффект даже в отсутствии процессов коррозии.

Однако необходимо учитывать тот факт, что благодаря наличию процессов пассивации коррозионная устойчивость этих металлов очень сильно зависит от природы электролита (коррозионной среды) [1, 5]. Кроме того, коррозионное поведение металлов также зависит и от их структурного состояния. Исследователи отмечают, что перевод материала в наноструктурное или ультрамелкозернистое состояние сопровождается не только улучшением физико-механических характеристик, но и некоторым ухудшением коррозионной стойкости [7, 8]. Смещение поляризационных кривых для наноструктурного титана в область более высоких значений плотности тока, понижение потенциала свободной коррозии и увеличение скорости коррозии по сравнению с крупнокристллическим свидетельствуют, по мнению авторов [7], о росте его химической активности с увеличением деформации. Этот факт согласуется с данными по исследованию наноструктурных меди, никеля и железа [8].

В работах [7–10] авторы отмечают, что снижение коррозионной стойкости наноматериалов обусловлено очень большой объемной долей границ зерен, структурной и концентрационной неоднородностью поверхности металла, а также особенностями взаимодействия металла с компонентами коррозионной среды, в частности в водных растворах солей NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaNO<sub>2</sub>.

В то же время в работе [11] было показано, что коррозионная стойкость технически чистого титана в растворе Рингера может быть значительно повышена за счет его перевода в наноструктурное состояние и образования на его поверхности специфической пассивирующей пленки. Авторами работы [12] установлено, что при коррозии крупнокристаллического титана в 0,9%-ном растворе NaCl на его поверхности формируется более однородная пассивирующая пленка по сравнению с наноструктурным титаном, а ее толщина (6 нм) и химический состав не зависят от структурного состояния.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что коррозионная стойкость металлов зависит как от состава коррозионной среды, так и от морфологии поверхности (в том числе шероховатости) металла, его структурного состояния (размера зерна), а также методов исследований коррозионной устойчивости.

Для оценки коррозионной устойчивости был использован метод циклической вольтамперометрии, который позволяет помимо расчета токов и потенциалов коррозии описать процессы пассивации металлов и разрядки на них электролитов [13–17]. Поляризационные кривые регистрировали на полярографе ПУ-1 со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с в трехэлектродной ячейке. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды. Площадь титановых электродов составляла 0,25 см<sup>2</sup>. Фоновые электролиты – 0,1 M HCl, 0,1 M HNO<sub>3</sub>, и 0,1 M NaOH – готовили с использованием бидистиллированной воды. Потенциалы и токи коррозии определяли графически, как описано в работе [14].

На рис. 4.1 представлены коррозионные диаграммы для крупнокристаллического и ультрамелкозернистых металлов, полученные в режиме циклической вольтамперометрии (катодный ток – отрицательный, анодный – положительный), а в табл. 4.1 приведены потенциалы и токи коррозии, рассчитанные из данных зависимостей по методике, описанной в работе [18].



Рис. 4.1. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) крупнокристаллических (1) и ультрамелкозернистых (2) титана (*a*, *б*) и циркония (*в*, *г*) в растворах 0,1 М HCl (*a*, *в*) и 0,1 М NaOH (*б*, *г*). Скорость развертки потенциала 10 мB/с. Площадь металлических электродов 0,25 см<sup>2</sup>. Противоэлектрод – насыщенный хлоридсеребряный электрод (*a*, *б*) графит (*в*, *г*), электрод сравнения насыщенный хлоридсеребряный электрод

Видно, что ультрамелкозернистый и крупнокристаллический титан имеют сравнительно близкие потенциалы коррозии в растворе соляной кислоты (рис. 4.1, *a*; табл. 4.1), однако значение тока коррозии для металла с меньшим размером зерна меньше. Такая же закономерность наблюдается для циркония (рис. 4.1, *в*), более того, потенциал катодной разрядки электролита – в данном случае восстановление ионов водорода – на поверхности ультрамелкозернистого сплава ZrNb значительно отрицательнее. Известно, что водород, образующийся при катодной поляризации, проходя через окисные пленки на сплавах циркония или проникая в металл, может вызвать растрескивание этих пленок и ухудшить их защитные свойства [5]. Очевидно, что в данном случае ультрамелкозернистое состояние циркония, смещая потенциал разрядки водорода в область отрицательных значений, увеличивает диапазон коррозионной стабильности поверхности.

Таблица 4.1

Cnorra /	0,1 M HCl		0,1 M HNO <sub>3</sub>		0,1 M	NaOH	0,9%-ный NaCl		
Среда / Образец	$E_{\text{кор}}, \mathbf{B}$	$I_{\text{кор}},$ мA/см <sup>2</sup>	<i>Е</i> <sub>кор</sub> , В	$I_{\text{кор}},$ MA/cM <sup>2</sup>	<i>Е</i> <sub>кор</sub> , В	$I_{\text{кор}},$ MA/cM <sup>2</sup>	$E_{\text{кор}}, \mathbf{B}$	$I_{\text{кор,}}$ MA/cm <sup>2</sup>	
Ti <sub>KK</sub>	-0,99	3,990	0,13	0,040	-1,23	0,798	0,10	0,136	
Ti <sub>yM3</sub>	-0,93	1,0	-0,28	0,020	-0,98	1,480	-0,41	0,720	
ZrNb <sub>KK</sub>	-0,68	0,019	-0,30	0,022	-	-	-0,31	0,010	
ZrNb <sub>yM3</sub>	-0,30	0,005	0,46	0,026	-	-	-0,28	0,012	

Потенциалы и токи коррозии для титана и циркония в различных средах

Примечание. Ті<sub>кк</sub> – крупнокристаллический титан; Ті<sub>ум3</sub> – ультрамелкозернистый титан; ZrNb<sub>MK</sub> – крупнокристаллический цирконий, легированный ниобием; ZrNb<sub>УM3</sub> – ультрамелкозернистый цирконий, легированный ниобием;  $E_{\kappa op}$  – потенциал коррозии;  $I_{\kappa op}$  – ток коррозии.

Токи коррозии в азотной кислоте для титана значительно меньше, чем в соляной, потенциалы коррозии смещаются в положительную область, что свидетельствует об увеличении коррозионной устойчивости. Такая же закономерность в изменении значений потенциалов коррозии наблюдается и для циркония. Для этого металла переход от крупнокристаллического к ультрамелкозернистому состоянию не оказывает значительного влияния на изменение коррозионного тока. Сравнивая металлы между собой, можно в целом отметить, что цирконий более коррозионно устойчив в кислых средах, чем титан, что хорошо согласуется с литературными данными, где отмечено, например, что более высоким сопротивлением коррозии в соляной кислоте, чем цирконий, обладают только тантал и благородные металлы [3].

В щелочной среде ультрамелкозернистый титан, напротив, более активен (рис. 4.1,  $\delta$ ; табл. 4.1), если судить по значениям токов коррозии, хотя значения потенциалов показывают обратную закономерность. На рис. 4.1, *в* (анодный ток) видно, что в растворе NaOH проходит процесс пассивации ультрамелкозернистого титана при потенциале –1,29 В. Снижение потенциалов коррозии при увеличении рН характерно для металлов, склонных к пассивации, таких как титан, хром, железо и др. [4]. Цирконий в исследуемой области потенциалов коррозии не подвергается и соответственно в щелочной среде является более устойчивым, чем титан.

Очевидно, что причина такого поведения металлов в кислых и щелочных средах заключается, главным образом, в склонности обоих металлов к пассивации. Причем цирконий образует на поверхности значительно более прочный оксид, чем титан, так что его большая коррозионная устойчивость является вполне закономерной: коррозионная стойкость циркония в щелочах выше, чем тантала, титана и нержавеющей стали [2].

При использовании значений потенциалов и токов коррозии, представленных в табл. 4.1, следует, однако, учитывать, что в процессе поляризации оксидная пленка на поверхности металла может претерпевать значительные изменения. В частности, на рис. 4.2 приведены ЦВА крупнокристаллического титана и циркония в 0,9%-ном растворе хлорида натрия. Видно (рис. 4.2, *a*), что после первой поляризации на катодной ветви появляется сигнал при -0,25 В, который, скорее всего, соответствует восстановлению титана из оксида, сформированного при регистрации первой кривой. В кислой и щелочной среде, даже если формируется дополнительная фаза окисленных форм титана, она может растворяться, а в нейтральной среде этого не происходит. В целом отложение продуктов коррозии на поверхности при эксплуатации титана может положительно сказаться на сопротивлении дальнейшей коррозии.



 Рис. 4.2. Последовательные ЦВА крупнокристаллического титана (*a*) и циркония (*б*) в растворе 0,9%-ного NaCl. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.
Площадь электрода 0,25 см<sup>2</sup>. Противоэлектрод – графит, электрод сравнения нас. х.с.

Как показывают результаты, представленные в данной работе, коррозионная устойчивость существенно зависит от состава электролита, который в случае титана и циркония определяет процессы их пассивации и депассивации. Для того чтобы исключить влияние этих процессов, были проведены исследования процесса активного растворения титана и циркония в водном растворе плавиковой (10%) и серной (10%) кислот при температурах 20, 30, 40, 50, 60 и 75°С. Оценку энергии активации процессов растворения проводили по уравнению Аррениуса, в координатах зависимости логарифма изменения скорости коррозии от обратной температуры. Морфологию поверхности после коррозии исследовали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 (ТМЦКП ТГУ, г. Томск).

Коррозионные испытания показали, что при травлении титана происходит его постепенное растворение с потерей массы на 12-й мин травления до  $15 \pm 3\%$  для крупнокристаллического титана и до  $17 \pm 3\%$  для ультрамелкозернистого титана (рис. 4.3, *a*). При этом происходят сглаживание рельефа поверхности, уменьшение ее ше-

Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

роховатости и формирование коррозионного рельефа за счет преимущественного травления по границам зерен, о чем свидетельствуют данные оптической микроскопии (рис. 4.4, a-e). Поскольку для ультрамелкозернистого титана отчетливые границы зерен, наблюдаемые при травлении, методом оптической микроскопии не удается обнаружить (рис. 4.4, z-e), то коррозионный рельеф был изучен методом растровой электронной микроскопии. Растровая электронная микроскопия позволила выявить границы зерен при травлении как ультрамелкозернистого, так и крупнокристаллического титана (рис. 4.5), что указывает на подобный механизм растворения для двух структурных состояний титана [19–21].



Рис. 4.3. Зависимости изменения массы от времени травления (*a*, *δ*) и логарифма скорости коррозии от обратной температуры (*b*, *c*):
*I* – крупнокристаллический титан; *2* – ультрамелкозернистый титан;
*3* – крупнокристаллический цирконий; *4* – ультрамелкозернистый цирконий

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 4.4. Оптические изображения крупнокристаллического (*a–s*) и ультрамелкозернистого титана (*z–e*) до и после травления: *a*, *z* – исходное состояние (до травления); *б*, *d* – 5 мин; *в*, *e* – 10 мин [20]



Рис. 4.5. РЭМ-изображения крупнокристаллического (*a*) и ультрамелкозернистого (*б*) титана после 12 мин травления [20]
#### Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

Травление циркония протекает практически на порядок быстрее, поскольку цирконий, легированный ниобием, представляет собой гальваническую пару, что значительно увеличивает скорость окисления. Так, уже на 5-й мин убыль массы образца крупнокристаллического циркония составляет  $63 \pm 9\%$ , а для ультрамелкозернистого циркония скорость травления увеличивается и потеря массы достигает более 80%. На рис. 4.6 приведены оптические изображения крупнокристаллического и ултрамелкозернистого с циркония скорость травления. Травление, как и в случае титана, идет по границам зерен, постепенно сглаживая исходный рельеф образцов.



Рис. 4.6. Оптические изображения крупнокристаллического (a-e) и ультрамелкозернистого циркония (e-e) до и после травления: a – исходное состояние (до травления); б, d, 3 – 2 мин; e, e – 5 мин

Исследование влияния температуры в интервале  $20-75^{\circ}$ С на процесс растворения в смеси плавиковой и серной кислот позволило определить энергию активации. Энергия активации составляет соответственно  $26 \pm 3$  и  $23 \pm 3$  кДж/моль для крупнокристаллического и ультрамелкозернистого титана (рис. 4.3, *e*). Однако согласно существующей классификации по типу коррозии для уль-

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

трамелкозернистого титана, преимущественно наблюдается локальный тип разрушения, в то время как для крупнокристаллического происходит общее равномерное стравливание поверхности (рис. 4.7). Травление крупнокристаллического титана при температуре ниже 40°С происходит в основном по границам зерен (рис. 4.7, *a*), а при более высоких температурах – и по дефектам внутреннего кристаллического строения (местам локализации дислокаций, двойников и т.д.; рис. 4.7, *б*, *в*) [20, 21].



Рис. 4.7. РЭМ-изображения крупнокристаллического (*a*–*в*) и ультрамелкозернистого (*г*–*е*) титана после травления при температурах: *a*, *г* – 20°С; *б*, *д* – 40°С;

С повышением температуры выше 40°С идет более интенсивное травление ультрамелкозернистого титана на локальных участках (рис. 4.7, *д*, *e*), что связано с концентрационной неоднородностью поверхности ультрамелкозернистого титана, возникающей в результате интенсивной пластической деформации.

Энергетический барьер коррозионного процесса в смеси плавиковой и серной кислот для крупнокристаллического циркония сравним с титаном и составляет 24 ± 2 кДж/моль. Формирование ультрамелкозернистого состояния в цирконии, так же как и в ти-

Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

тане, приводит к снижению энергии активации до  $19 \pm 1$  кДж/моль. При травлении циркония при температурах до  $40^{\circ}$ С конкурируют процессы образования и растворения оксида циркония на его поверхности. На РЭМ-изображениях хорошо видны осажденные нерастворимые продукты коррозии (рис. 4.8, *a*, *б*, *г*, *д*). При более высоких температурах коррозионный рельеф усиливается, при этом увеличивается количество областей темного цвета, что указывает на более активные процессы формирования и растворения оксидной пленки на поверхности циркония (рис. 4.8, *в*, *е*).



Рис. 4.8. РЭМ-изображения крупнокристаллического (*a–в*) и ультрамелкозернистого (*г–е*) циркония после травления при температурах: *a*, *г* – 20°С; *б*, *д* – 40°С; *в*, *е* – 75°С [21]

Таким образом, сравнительное исследование кинетических закономерностей коррозионного процесса и энергии активации в смеси плавиковой и серной кислот показало, что коррозионные процессы в цирконии в исходном состоянии протекают более интенсивно по сравнению с титаном. При отсутствии процессов пассивации в агрессивной среде формирование ультрамелкозернистого состояния приводит к снижению коррозионной устойчивости в титане за счет высоконапряженного состояния и повышению в цирконии благодаря образованию диоксида циркония в процессе интенсивной пластической деформации.

### 4.1.2. Влияние структурного состояния титана на электрохимическое поведение в физиологических солевых растворах

В последние годы в качестве одного из наиболее информативных методов исследования электрохимических свойств металлов используется метод электрохимической импедансной спектроскопии. Изучая отклик системы на возбуждающий сигнал малой амплитуды в широком спектре частот, можно получить информацию как о кинетике переноса заряда через границу раздела электрод / электролит, так и о структуре и свойствах самой границы раздела [22-24]. Импедансный спектр, получаемый в виде отклика системы на возбуждающий сигнал малой амплитуды, часто интерпретируется в терминах «эквивалентной электрической схемы», основанной на вероятной физической модели, каждый элемент которой представляет и характеризует электрохимические свойства оксидной пленки или покрытий, их структурные особенности либо протекающий в исследуемой системе физико-химический процесс. В зависимости от того, имеет ли пленка однослойную или многослойную структуру, пористость, образуется ли при используемых потенциалах область пространственного заряда, ограничивающая токоперенос, или же на процесс переноса заряда сказываются диффузионные ограничения, спектр в широкой области частот может показывать одну, две или более временных констант, обусловленных вышеуказанными особенностями и процессами [10, 22–25].

Электрохимические свойства титана в крупнокристаллическом и ультрамелкозернистом состояниях исследовали методами поляризационных характеристик и электрохимической импедансной спектроскопии на электрохимической системе 12558WB (Solartron Analytical, Англия). Измерения проводили в физиологических солевых растворах, моделирующих различную коррозионную активность. В качестве модельных растворов применяли 3%-ный водный раствор хлористого натрия при 25°С (гипертонический раствор) и раствор Рингера-Локка для млекопитающих (г/л: 9.00 NaCl; 0.24 CaCl<sub>2</sub>; 0.43 KCl; 0.20 NaHCO<sub>3</sub>) при 37°С. В качестве противоэлектрода использовали покрытую платиной ниобиевую сетку. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором КСІ (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,201 В). Все потенциалы, приведенные в данной работе, представлены относительно указанного электрода. Площадь рабочего электрода составляла 1 см<sup>2</sup>. Управление экспериментом осуществлялось с применением программного обеспечения CorrWare/ZPlot. Запись импедансного спектра осуществлялась при значении стационарного потенциала исследуемого электрода. В качестве возмущающего сигнала использовался сигнал синусоидальной формы с амплитудой 10 мВ.

На рис. 4.9 приведены потенциодинамические кривые, полученные в 3%-ном водном растворе хлористого натрия, а в табл. 4.2 – основные коррозионные характеристики исследуемых материалов, рассчитанные с использованием метода Штерна–Гири по линейным участкам анодной и катодной ветвей поляризационной кривой в области стационарного потенциала.

Рассчитанные значения токов свободной коррозии ( $I_{\kappa}$ ), потенциалов свободной коррозии ( $E_{\kappa}$ ) и поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) имеют одинаковый порядок для титана в крупнокристаллическом и ультрамелкозернистом состоянии. Однако следует отметить, что уменьшение размеров зерна приводит к повышению тока коррозии для ультрамелкозернистого титана в сравнении с крупнокристаллическим в 1,44 раза. Кроме того, для ультрамелкозернистого титана происходят сдвиг потенциала коррозии в катодном направлении на 63мВ и снижение поляризационного сопротивления на 30% по сравнению с крупнокристаллическим.

Результаты исследования электрохимических свойств образцов, проведенного методом электрохимической импедансной спектро-

скопии, представлены на рис. 4.10 в форме диаграмм Боде (зависимостей модуля импеданса |Z| и фазового угла *theta* от частоты *f*). Полученные импедансные данные подтверждают выводы, сделанные из поляризационных кривых (рис. 4.9).



Рис. 4.9. Потенциодинамические кривые, полученные в гипертоническом растворе при 25°С, для образцов из крупнокристаллического (1) и ультрамелкозернистого (2) титана [26]

Таблица 4.2

Основные коррозионные характеристики исследованных образцов в гипертоническом растворе при 25°С [26]

Образец	$E_{\kappa}, \mathbf{B}$	$I_{\kappa}$ , A/cm <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
Титан ВТ1-0, крупнокристал- лическое состояние	-0,269	5,4.10-9	4,6·10 <sup>6</sup>
Титан ВТ1-0, ультрамелко- зернистое состояние	-0,332	7,8.10-9	$3,2.10^{6}$

Зависимости *theta* от частоты f имеют один перегиб, что предполагает существование одного однородного слоя естественного оксида на поверхности металла. Вследствие этого в качестве модели для расчета параметров оксидного слоя была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), представленная на вставке рис. 4.10 и включающая в себя сопротивление электролита  $R_3$  и параллельную цепочку *R-CPE*, отражающую присутствие на поверхности металла естественной оксидной пленки. В нашей работе при построении ЭЭС вместо идеального конденсатора был использован элемент постоянного сдвига фазы *CPE* (constant phase element) [27].



Рис. 4.10. Диаграммы Боде, полученные в гипертоническом растворе при 25°С, для образцов из крупнокристаллического (1) и ультрамелкозернистого (2) титана и ЭЭС, используемая для интерпретации импедансных спектров [26]

Согласно представлениям современного электрохимического моделирования [28], данный элемент, являясь в первом приближении аналогом электрической емкости, лучше описывает электрохимическое поведение слоёв, в мезоструктуре и / или химическом составе которых имеется гетерогенность. Импеданс элемента постоянного сдвига фазы определяется согласно формуле [27]  $Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^n$ , где  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота; *n* и *Q* – показатель степени и частотно-независимый предэкспоненциальный множитель соответственно. Данный элемент успешно применяется при моделировании электрохимического поведения различных, в том числе гетерооксидных, слоёв [22, 23].

В табл. 4.3 приведены расчетные значения параметров структурных элементов эквивалентной электрической схемы, моделирующей границу раздела «естественный оксид – электролит». Следует отметить, что значение модуля импеданса ( $|Z|_{f\to 0}$  является величиной, характеризующей защитные свойства исследуемой системы), измеренное на низких частотах для ультрамелкозернистого титана, несколько меньше, чем для крупнокристаллического титана. Величина данного отличия невелика, поскольку не был достигнут низкочастотный предел измерения.

Таблица 4.3

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы, моделирующей экспериментальные импедансные спектры, полученные в гипертоническом растворе при 25°С [26]

Образац	CPE		$R, OM \cdot cM^2$	$ Z _{f=0,01\Gamma_{\rm II}}, {\rm OM} \cdot {\rm cm}^2$	
Образец	$Q$ , $Om^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot c^n$	п			
Титан ВТ1-0, крупнокри- сталлическое состояние	1,83.10 <sup>-5</sup>	0,941	7,0·10 <sup>7</sup>	5,3·10 <sup>5</sup>	
Титан ВТ1-0, ультрамел- козернистое состояние	1,83.10-5	0,946	7,7·10 <sup>6</sup>	5,0·10 <sup>5</sup>	

Рассчитанные же из данных постояннотокового метода (потенциодинамической поляризации) значения сопротивления оксидной пленки R (табл. 4.3) для ультрамелкозернистого и крупнокристаллического титана отличаются более чем на порядок величины. При этом значения показателя предэкспоненциального множителя Qэлемента *СРЕ* равны между собой. Принимая во внимание одинаковую шероховатость и, следовательно, одинаковую площадь реальной поверхности образцов, а также равенство диэлектрической проницаемости материала оксидных слоев на поверхности ультрамелкозернистого и крупнокристаллического титана, согласно формуле для емкости плоского конденсатора [29], можно утверждать, что данные оксидные пленки имеют одинаковую толщину. Таким образом, учитывая, что значение сопротивления оксидного слоя R для ультрамелкозернистого титана на порядок меньше по сравнению с крупнокристаллическим, можно сделать заключение, что поверхностный слой естественного оксида на поверхности ультрамелкозернистого титана обладает большей дефектностью, обусловленной применением интенсивной деформации при его получении.

Результаты исследований электрохимических свойств методами электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 4.11, табл. 4.4) и потенциодинамической поляризации (рис. 4.12, табл. 4.5), полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С, показывают, что в данных условиях наблюдается существенное различие свойств крупнокристаллического и ультрамелкозернистого титана, оцененных при значениях стационарных потенциалов.

Значение сопротивления оксидной плёнки на поверхности ультрамелкозернистого титана, по сравнению с крупнокристаллическим, снизились более чем в 50 раз (табл. 4.4), модуля импеданса – в 3 раза, а ток коррозии увеличился практически на порядок, что существенно больше, чем наблюдаемое снижение антикоррозионных свойств в хлоридсодержащем растворе при комнатной температуре.

Следует отметить, что характер поведения образцов при поляризации в присутствии наряду с ионами Cl<sup>-</sup> в растворе ионов Ca<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> имеет свои отличительные особенности. Если в гипертоническом растворе хлорида натрия для всех исследуемых образцов значение тока монотонно возрастает с увеличением потенциала, то в данном случае на кривых наблюдаются участки с резкой активизацией анодного растворения и последующей пассивацией. Для крупнокристаллического титана данное увеличение токов происходит при значении  $E_{\kappa} = 30$  мB, а для ультрамелкозернистого – при  $E_{\kappa} = 240$  мB.



Рис. 4.11. Потенциодинамические кривые, полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С, для образцов из крупнокристаллического (1) и ультрамелкозернистого (2) титана [26]

Таблица 4.4

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы,
моделирующей экспериментальные импедансные спектры,
полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С [26]

Образец	<i>R</i> <sub>э</sub> , Ом∙см <sup>2</sup>	CPE		R, Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,01 \Gamma_{II}}, OM \cdot CM^2$
*		$Q_2$ , $Om^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot c^n$	n		
Титан ВТ1-0, крупнокри- сталлическое состояние	45	1,96.10-5	0,942	1,7·10 <sup>6</sup>	2,30·10 <sup>8</sup>
Титан ВТ1-0, ультрамелко- зернистое состояние		2,41.10-5	0,947	5,9·10 <sup>5</sup>	4,2·10 <sup>6</sup>



Рис. 4.12. Диаграммы Боде, полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С, для образцов из крупнокристаллического (1) и ультрамелкозернистого (2) титана, и эквивалентная электрическая схема, используемая для интерпретации импедансных спектров [26]

Таблица 4.5

Основные коррозионные характеристики исследованных образцов
в растворе Рингера–Локка при 37°С [26]

Образец	$E_{\kappa}, \mathbf{B}$	$I_{\kappa}$ , A/cm <sup>2</sup>	$R_p$ , OM·CM <sup>2</sup>
Титан ВТ1-0, крупнокристаллическое состояние	-0,413	2,5.10-8	9,1·10 <sup>5</sup>
Титан ВТ1-0, ультрамелкозернистое состояние	-0,447	2,9.10 <sup>-7</sup>	2,0·10 <sup>5</sup>

Таким образом, методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что коррозионная стойкость ультрамелкозернистого и крупнокристаллического титана в гипертоническом растворе при комнатной температуре отличается незначительно. В то же время ультрамелкозернистый титан обладает более дефектным слоем естественного оксида на поверхности, что обусловлено интенсивной пластической деформацией при получении материала. Применение раствора Рингера–Локка и повышение температуры до 37°С приводят к более существенному отличию свойств ультрамелкозернистого и крупнокристаллического титана, которое характеризуется увеличением скорости растворения ультрамелкозернистого титана по сравнению с крупнокристаллическим, оцененной при значениях стационарных потенциалов.

Для защиты от коррозионных процессов целесообразно на поверхность ультрамелкозернистого титана наносить защитные биологически совестимые покрытия, например кальцийфосфатные [30–36], которые при введении в живой организм не оказывают отрицательного воздействия и не только защищают от коррозионного воздействия биосреды, но и стимулируют процессы регенерации костной ткани.

Исследования коррозионного поведения ультрамелкозернистого титана и циркония с кальцийфосфатными покрытиями будут рассмотрены в следующем параграфе.

# 4.2. Коррозионное поведение кальцийфосфатных покрытий на основе биологического гидроксиапатита в различных средах

Электрохимическая устойчивость материала имплантатов является одной из важных характеристик, поскольку среда организма содержит целый ряд компонентов, вызывающих коррозию металла. В случае дентальных имплантатов – это метаболизм бактерий в ротовой полости и присутствие фторидов, входящих в состав зубных паст. При выделении производных ферментируемых карбогидратов, таких как молочная, уксусная и другие кислоты, локальные значения рН уменьшаются. Кроме того, наличие следовых количеств фтористоводородной кислоты в ротовой полости может

быть причиной разрушения естественного оксидного слоя на поверхности титана. Как было отмечено выше, для предотвращения нежелательных эффектов на поверхность имплантатов целесообразно наносить кальцийфосфатные покрытия, обладающие, с одной стороны, биологически активными и биосовместимыми свойствами (ускорение остеогенеза и остеоинтеграции кости), с другой – антикоррозионными защитными (снижение скорости растворения имплантата).

Электрохимические свойства ультрамелкозернистого титана и циркония с кальцийфосфатными покрытиями исследовали методами циклической вольтамперометрии в электролитах 0,1 M HCl, 0,1 M HNO<sub>3</sub>, 0,1 M NaOH, 0,1 M KNO<sub>3</sub>; потенциодинамической поляризации электрохимической импедансной спектроскопии в модельных физиологических растворах: 3%-ный водный раствор хлористого натрия при 25°С (гипертонический раствор) и раствор Рингера–Локка; а также путем анализа кривых травления образцов в смеси плавиковой (10%) и серной (10%) кислот при диапазоне температур 20–75°С. Методика оценки коррозионной устойчивости подробно описана в §§ 4.1.1 и 4.1.2. Кальцийфосфатные покрытия наносили на поверхность ультрамелкозернистого титана и циркония методом микродугового оксидирования в электролите на основе биологического электролита в режимах, описанных в гл. 2.

На рис. 4.13 представлены коррозионные диаграммы для ультрамелкозернистого титана с кальцийфосфатным покрытием, полученные в режиме циклической вольтамперометрии (катодный ток – отрицательный, анодный – положительный), а в табл. 4.6 приведены потенциалы и токи коррозии, рассчитанные из данных зависимостей. Для сравнения на рис. 4.13 также приведены зависимости для ультрамелкозернистого титана без покрытий. Видно, что нанесение кальцийфосфатных покрытий на поверхность ультрамелкозернистого титана снижает на порядок токи коррозии в нейтральных (KNO<sub>3</sub> и 0,9%-ный NaCl) и щелочной (NaOH) средах (рис. 4.13,  $\delta$ –г, сравнение данных табл. 4.1 и 4.6). Однако они менее коррозионно устойчивы в кислых средах (HCl и HNO<sub>3</sub>).



Рис. 4.13. ЦВА ультрамелкозернистого титана без покрытий (1) с кальцийфосфатным покрытием (2) в 0,1 М HCl (*a*), 0,1 М KNO<sub>3</sub> (*b*) 0,1 М NaOH (*в*), 0,9%-ным NaCl (*г*). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Площадь металлических электродов 0,25 см<sup>2</sup>. Противоэлектрод – насыщенный хлоридсеребряный электрод (*a*-*в*), графит (*г*), электрод сравнения насыщенный хлоридсеребряный электрод [19]

Выводы о защитных свойствах кальцийфосфатных покрытий подтверждаются результатами исследований травления в агрессивной среде – в смеси плавиковой и серной кислот. На рис. 4.14 представлены зависимости изменения массы ультрамелкозернистого титана и циркония с кальцийфосфатными покрытиями от времени травления и логарифма скорости и температуры среды коррозии. Также для сравнения на рис. 4.14 приведены зависимости для ультрамелкозернистых титана и циркония без покрытий, которые были описаны выше. Видно, что для титана с кальцийфосфатным покрытием изменение массы образцов не происходит до 6 мин травления, а через 10 мин травления наблюдается потеря массы образцов до 5 ± 1% (рис. 4.14, *a*). Для покрытий на цирконии в первые две минуты потеря массы образцов составила 8 ± 4%, после чего происходят его постепенная деградация и полное растворение, а через 3,5 мин покрытие полностью отслоилось, потеря массы составила 19 ± 4% (рис. 4.14, *б*) [20, 21].

Таблица 4.6

Потенциалы и токи коррозии для ультрамелкозернистого титана с кальцийфосфатным покрытием в различных средах [19]

Cpe-	0,1	M HCl	0,1M	I HNO <sub>3</sub>	0,1 M	I KNO <sub>3</sub>	0,1 N	1 NaOH	0,9%-	ный NaCl
да / Об- разец	<i>Е</i> <sub>кор</sub> , В	I <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup>	Е <sub>кор</sub> , В	I <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup>	Е <sub>кор</sub> , В	I <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup>	<i>Е</i> <sub>кор</sub> , В	I <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup>	<i>Е</i> <sub>кор</sub> , В	I <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup>
Ті <sub>уМЗ</sub> + КФ	-1	6	-0,3	0,15	-1,1	0,12	-0,88	0,2	-0,32	0,044

*Примечание*. Ті<sub>ум3</sub> + КФ – ультрамелкозернистый титан с кальцийфосфатным покрытием, *E<sub>кор</sub>* – потенциал коррозии, *I<sub>кор</sub>* – ток коррозии.

Коррозионное поведение ультрамелкозернистого титана и циркония с кальцийфосфатными покрытиями протекает в два этапа. На первом этапе (20-40°С) энергия активации коррозии титана и циркония с покрытием возрастает в 2 раза, по сравнению с металлами без покрытия, и составляет  $47 \pm 8$  и  $40 \pm 4$  кДж/моль соответственно (рис. 4.14, в, г). Изменения морфологии поверхности кальцийфосфатных покрытий практически не наблюдается, что также указывает на его хорошие защитные свойства в агрессивной среде (рис. 4.15, *a*, *c*). На втором этапе при повышении температуры до  $75^{\circ}$ C начинается разрушение покрытия (рис. 4.15, в, г), что приводит к снижению активации значения  $21 \pm 2$ энергии ДО И  $18 \pm 4$  кДж/моль, соответствующего необработанным титановым и циркониевым основам (рис. 4.14, в, г).



Рис. 4.14. Зависимости изменения массы от времени травления (*a*, *б*) и логарифма скорости коррозии от обратной температуры (*в*, *г*): *l* – ультрамелкозернистый титан; *2* – ультрамелкозернистый титан с кальцийфосфатным покрытием; *3* – ультрамелкозернистый цирконий; *4* – ультрамелкозернистый цирконий с кальцийфосфатным покрытием [21]

Таким образом, кальцийфосфатные покрытия на поверхности ультрамелкозернистого титана и циркония защищают металлы от коррозии в агрессивной среде. Кристаллические кальцийфосфатные покрытия на цирконии обладают меньшими защитными свойствами по сравнению с рентгеноаморфными покрытиями на титане.

Коррозионная устойчивость кальцийфосфатного покрытия, полученного на поверхности ультрамелкозернистого титана, была исследована с помощью метода потенциодинамической поляризации в 3%-ном водном растворе хлористого натрия и в растворе

#### Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

Рингера–Локка (рис. 4.16). Характер изменения значений тока с увеличением поляризующего смещения свидетельствует, что покрытие пассивно при потенциалах, превышающих 0,3В (рис. 4.16, кривые *3*, *4*). Однако для образца с кальцийфосфатным покрытием в растворе Рингера–Локка наблюдается некоторое ускорение анодного растворения (рис. 4.16, кривая *4*) по достижению значения потенциала +0,75 В.



Рис. 4.15. РЭМ-изображения ультрамелкозернистого титана (*a–в*) и циркония с кальцийфосфатным покрытием (*z–e*) после травления при температурах: *a*, *z* – 20°C; *б*, *д* – 40°C; *в*, *e* – 75°C [21]

Анализ электрохимических параметров, рассчитанных по методу Штерна–Гири, показывает, что кальцийфосфатное покрытие в обоих солевых растворах, моделирующих различную коррозионную активность, обеспечивает сдвиг значений потенциала коррозии в положительную область более чем на 300 мВ по сравнению с ультрамелкозернистым титаном без покрытия (рис. 4.16, кривые *1*, *2*; табл. 4.2, 4.5 и 4.7).



Рис. 4.16. Потенциодинамические кривые для образцов из ультрамелкозернистого титана без покрытия (1, 2) и с кальцийфосфатным покрытием (3, 4) в гипертоническом растворе при 25°С (1, 3) и в растворе Рингера–Локка при 37°С (2, 4) [37]

Таблица 4.7

Основные	коррозионные	характеристи	ки
кальцийфо	сфатных покры	ітий образцов	[37]

Электролит	$E_{\kappa}, \mathbf{B}$	$I_{\kappa}$ , A/cm <sup>2</sup>	$R_p, \operatorname{Om} \cdot \operatorname{cm}^2$
3%-ный NaCl <i>t</i> = 25°C	-0,024	7,3.10-9	$2,8.10^{6}$
Рингера–Локка <i>t</i> = 37°С	0,093	6,9·10 <sup>-9</sup>	$3,7.10^{6}$

Из данных, представленных на рис. 4.16, следует, что микродуговая обработка снижает уровень токов в области пассивации на два порядка, по сравнению с необработанными образцами как в 3%-ном растворе NaCl при 25°C, так и в растворе Рингера–Локка при 37°C.

Результаты исследования электрохимических свойств образцов, проведенного методом электрохимической импедансной спектроскопии, представлены на рис. 4.17 в форме диаграмм Боде (зависимостей модуля импеданса |Z| и фазового угла *theta* от частоты *f*). Полученные импедансные данные подтверждают выводы, сделанные из поляризационных кривых. Как уже было отмечено выше, зависимости theta(f) для образцов без покрытия имеют один перегиб, предполагается существование одного однородного слоя естественного оксида на поверхности. Вследствие этого, как показано в § 4.1.2, в качестве модели для расчета параметров оксидного слоя была использована ЭЭС, представленная на рис. 4.10 [27, 28]. Импедансные спектры образцов с кальцийфосфатным слоем на поверхности имеют традиционный для МДО (ПЭО)-покрытий вид [22, 23]. В этом случае зависимости theta(f) имеют два ярко выраженных перегиба, что обусловлено наличием в морфологической пористой структуре покрытия беспористого оксидного подслоя, прилегающего к металлу, и пористого поверхностного слоя. В связи с этим спектры образцов с кальцийфосфатным покрытием были описаны эквивалентной электрической схемой (рис. 4.18), содержащей параллельное соединение двух *R-CPE* цепочек, ответственных за пористую и беспористую части покрытия. При моделировании экспериментальных спектров в ЭЭС вместо идеального конденсатора был использован элемент постоянного сдвига фазы. Данный элемент лучше описывает электрохимическое поведение покрытий, в структуре и / или химическом составе которых имеется гетерогенность. Импеданс элемента постоянного сдвига фазы определяется по формуле

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n},$$

где  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота; *n* и *Q* – показатель степени и предэкспоненциальный множитель соответственно. При этом используемые в схемах элементы имеют следующий физический смысл:  $R_e$  – сопротивление электролита; *CPE*<sub>1</sub> и *CPE*<sub>2</sub>, являясь для гомогенных систем аналогами электрической емкости, несут информацию о геометрической толщине покрытия и его беспористой части соответственно;  $R_1$  – сопротивление пористой части покрытия ионному току;  $R_2$  – сопротивление беспористого подслоя, прилегающего к металлу. Отклонение показателя степени *n* от единицы характеризует степень гетерогенности системы и отклонение *CPE* от идеальной емкости.



Рис. 4.17. Диаграммы Боде, полученные для образцов из ультрамелкозернистого титана без покрытия (1, 2) и с кальцийфосфатным покрытием (3, 4) в гипертоническом растворе при 25°С (1, 3) и в растворе Рингера–Локка при 37°С (2, 4) [37]



Рис. 4.18. Эквивалентная электрическая схема, используемая для интерпретации импедансных спектров титана с покрытием [22]

Результаты моделирования экспериментальных импедансных спектров ультрамелкозернистого титана с кальцийфосфатным покрытием с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем представлены в табл. 4.8. Указанные характеристики для ультрамелкозернистого титана без покрытия были приведены ранее в табл. 4.3, 4.4 в § 4.1.2.

Полученные данные подтверждают несколько большую коррозионную стойкость микродуговых покрытий в растворе Рингера-Локка при температуре 37°С по сравнению с результатами, полученными в растворе хлорида натрия. Модуль импеданса (|*Z*|<sub>*f*→0</sub> является величиной, характеризующей защитные свойства исследуемой системы), измеренный на низких частотах, для образцов с кальцийфосфатным покрытием в 1,9 раза больше в растворе Рингера-Локка, чем в 3%-ном растворе хлористого натрия при 25°С (табл. 4.8). При этом численные значения и положение максимумов перегибов на зависимости фазового угла theta от частоты fсвидетельствуют об отсутствии существенных различий в мехапереноса заряда на границе раздела «покрытие – низме электролит» (коррозионная среда).

Таблица 4.8

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы, моделирующей экспериментальные импедансные спектры [37]

	$CPE_1$		D	$CPE_2$		D	<b>7</b>
Электролит	$\begin{array}{c} Q_1 \\ \mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{c}^n \end{array}$	$n_1$	$M_1$ Om·cm <sup>2</sup>	$\underset{\mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{c}^{\mathrm{n}}}{\overset{Q_{2}}{\operatorname{Om}^{-2} \cdot \mathrm{c}^{\mathrm{n}}}}$	$n_2$	$M_2$ OM·CM <sup>2</sup>	Z f=0,005 Гц, Ом·см <sup>2</sup>
3%-ный NaCl t = 25°C	5,9·10 <sup>-7</sup>	0,82	3,1·10 <sup>4</sup>	3,2.10-6	0,62	2,8·10 <sup>7</sup>	2,6·10 <sup>6</sup>
Рингера- Локка <i>t</i> = 37°С	3,6.10-7	0,85	4,6·10 <sup>4</sup>	2,3.10-6	0,71	5,7·10 <sup>7</sup>	4,9·10 <sup>6</sup>

Анализ рассчитанных параметров элементов ЭЭС позволяет сделать вывод о том, что защитные свойства покрытия в растворе Рингера–Локка при 37°С во многом обусловлены высокими значениями сопротивления беспористого подслоя  $R_2$ , которое для образцов с кальцийфосфатным покрытием на два порядка больше, чем для ультрамелкозернистого титана с естественным оксидом на поверхности. Кроме того, сопротивление беспористого подслоя в растворе Рингера–Локка при 37°С имеет почти в два раза большее значение, по сравнению с образцом в 3%-ном растворе хлористого натрия при 25°С, что, вероятно, обусловлено увеличением его

толщины вследствие доокисления в растворе Рингера–Локка. Значения толщины в первом приближении можно оценить с использованием формулы емкости плоского конденсатора по величине  $Q_2$ . Уменьшение значений данного параметра свидетельствует об увеличении толщины слоя. Большие значения параметров *n* для естественного оксида по сравнению с кальцийфосфатным покрытием в обоих растворах говорят о большей гомогенности естественного оксида по сравнению с пористым покрытием. Различие коррозионной активности двух типов исследуемых растворов может быть объяснено специфическим взаимодействием с поверхностью покрытия компонентов, входящих в состав раствора Рингера–Локка и 3%-ного раствора хлористого натрия.

Таким образом, анализ результатов проведенного исследования позволяет сделать вывод, что микродуговое кальцийфосфатное покрытие на поверхности ультрамелкозернистого титана снижает величины коррозионных токов в области пассивации в обоих модельных физиологических солевых растворах. Наибольшее снижение токов свободной коррозии для образца с кальцийфосфатным покрытием, по сравнению с образцом без покрытия, наблюдается в растворе Рингера–Локка при 37°С. В то же время в активной области для 3%-ного раствора NaCl при 25°C влияние поверхностной обработки проявляется только в смещении потенциала коррозии в анодную область, а уровень токов свободной коррозии практически не изменяется.

## 4.3. Электрохимическое поведение кальцийфосфатных покрытий на основе синтезированного гидроксиапатита

В гл. 3 были рассмотрены методы синтеза гидроксиапатита, а также использование синтезированного ГА в качестве компонента электролита для получения покрытий методом микродугового оксидирования на поверхности ультрамелкозернистых титана и циркония. Также были рассмотрены закономерности синтеза покрытий, содержащих гидроксиапатит в цитрат- и ацетатсодержащих электролитах, методом плазменного электролитического оксидирования. В данном параграфе приведены результаты исследования электрохимического поведения с использованием потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в физиологических растворах.

На рис. 4.19 приведены потенциодинамические кривые образцов ультрамелкозернистого циркония без покрытия и с покрытием на основе БГА и СГА в растворе Рингера–Локка при 37°С. Анализ электрохимического поведения образцов по виду поляризационных кривых показывает, что при поляризации наибольшими защитными свойствами обладает покрытие, полученное в электролите СГА. Такая обработка приводит к облагораживанию стационарного потенциала (потенциала свободной коррозии) образца на 800 и 500 мВ в сравнении с цирконием без покрытия и с покрытием на основе БГА соответственно [38].



Рис. 4.19. Потенциодинамические кривые образцов ультрамелкозернистого циркония без покрытия (1), с покрытиями на основе БГА (2) и СГА (3), полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С

Сравнительные коррозионные характеристики образцов с различным состоянием поверхности представлены в табл. 4.9. Как видно из таблицы, величины анодного тока на начальном участке поляризационной кривой соизмеримы для всех образцов, что говорит об устойчивости всех образцов при температуре, соответствующей температуре организма. Однако при поляризации образцов немного большим поляризационным сопротивлением 1,27 × 10<sup>6</sup> Ом/см<sup>2</sup> обладает цирконий с покрытием на основе СГА.

На рис. 4.20 приведены диаграммы Боде, полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С, для образцов из циркония без покрытия и с покрытиями. При анализе зависимостей фазового угла от частоты для образцов с покрытиями также появляется временная константа, что свидетельствует о двухслойной структуре покрытий.

Таблица 4.9

Образец	Потенциал коррозии ( <i>E</i> <sub>0</sub> ), В	Ток коррозии ( <i>I</i> <sub>0</sub> ), А/см <sup>2</sup>	Поляризационное сопротивление $(R_p)$ , Ом/см <sup>2</sup>	
Цирконий без покрытия	-0,66	$2,27 \times 10^{-8}$	$1,15 \times 10^{6}$	
Цирконий с покрытием на основе БГА	-0,16	$2,29 \times 10^{-8}$	$1,14 \times 10^{6}$	
Цирконий с покрытием на основе СГА	0,05	$2,06 \times 10^{-8}$	$1,27 \times 10^6$	

Коррозионные характеристики образцов циркония с различной обработкой поверхности [38]

Согласно расчетным данным, для циркония с кальцийфосфатным покрытием величина сопротивления пористого слоя ( $R_1$ ) составляет 3,2 × 10<sup>4</sup> и 7,8 × 10<sup>3</sup> Ом/см<sup>2</sup> соответственно (табл. 4.10). Данная константа чётко проявляется для покрытий на кривых зависимости фазового угла от частоты в области частот 10<sup>5</sup>–10<sup>6</sup> Гц и отсутствует для циркония без покрытия.

Вторая временная константа отвечает за беспористый слой покрытия. Этот слой характерен для всех образцов, так как на поверхности циркония всегда присутствует естественный оксид (пассивирующая пленка). Элементы СРЕ<sub>2</sub> и *R*<sub>2</sub> характеризуют беспористый слой покрытий.



Рис. 4.20. Диаграммы Боде, полученные в растворе Рингера–Локка при 37°С, для образцов из циркония без покрытия (1) и с покрытиями на основе БГА (2) и СГА (3) [38]

Таблица 4.10

Расчётные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов циркония без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием на основе БГА и СГА [38]

	$CPE_1$		D	$CPE_2$		R
Образец	$\begin{array}{c} Y_{0},\\ \mathbf{Om}^{-1} \cdot \mathbf{cm}^{-2} \cdot \mathbf{c}^{n} \end{array}$	п	$\Lambda_1$ , Om·cm <sup>2</sup>	$Y_0,$ $Om^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot c^n$	п	$M_{2}$ , Om·cm <sup>2</sup>
Цирконий без покрытия	8,10 × 10 <sup>-6</sup>	0,96	1,13 × 10 <sup>6</sup>	-	-	-
Цирконий с покры- тием на основе БГА	$1,52 \times 10^{-7}$	0,88	$3,24 \times 10^{4}$	3,41 × 10 <sup>-6</sup>	0,46	5,37 × 10 <sup>6</sup>
Цирконий с покры- тием на основе СГА	1,98 × 10 <sup>-7</sup>	0,86	7,85 × 10 <sup>3</sup>	$1,56 \times 10^{-6}$	0,76	1,76 × 10 <sup>7</sup>

Сопротивление беспористого слоя ( $R_2$ ) составляет 5,37 × 10<sup>6</sup> и 1,76 × 10<sup>7</sup> и 1,13 × 10<sup>6</sup> соответственно для циркония с покрытием

на основе БГА, СГА и естественной оксидной пленки на поверхности циркония [38].

Таким образом, нанесение кальцийфосфатного биопокрытия на поверхность циркония методом микродугового оксидирования позволяет создать дополнительный барьерный слой и повысить сопротивление коррозии. В то же время нанесение на циркониевую подложку покрытия на основе синтезированного ГА приводит к увеличению сопротивления беспористого (оксидного) слоя, непосредственно прилегающего к поверхности образца, и тем самым улучшает защитные свойства кальцийфосфатного покрытия по сравнению с покрытием, для нанесения которого используют биологический гидроксиапатит.

Результаты исследований электрохимических свойств кальцийфосфатных покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования в цитрат-ацетатсодержащих электролитах, особенности формирования которых были описаны в гл. 3, представлены на рис. 4.21 и 4.22 и в табл. 4.11 и 4.12. Для сравнения на рисунках также приведены зависимости для ультрамелкозернистого титана без покрытий, которые были рассмотрены в § 4.2.

Из анализа рис. 4.22 и табл. 4.11 следует, что покрытия на титане в данном случае существенным образом облагораживают стационарный потенциал (разница в значениях  $E_0$  между образцом без покрытия и с ПЭО-покрытием, сформированным в биполярном режиме, составляет 0,518 В) [39, 40]. В то же время ток коррозии в области стационарного потенциала при наличии кальцийфосфатного покрытия изменяется незначительно и остается в пределах 6– 30 нА/см<sup>2</sup> как для образца с естественной оксидной пленкой, так и для образцов с ПЭО-покрытием. Следует также отметить, что в исследованном диапазоне анодной поляризации покрытие, полученное в биполярном режиме, находится в пассивной области, в то время как образец без покрытия и образец с покрытием, полученным в монополярном режиме, демонстрируют увеличение значений тока коррозии. Сопоставление коррозионных характеристик образцов с ПЭОпокрытиями (табл. 4.11) свидетельствует о том, что величина тока коррозии минимальна для образца с ПЭО-покрытием, сформированным в биполярном режиме в цитрат-, ацетатсодержащем электролите. При этом значения модуля импеданса на низких частотах для всех исследуемых образцов имеют один порядок величины. Меньшие значения зафиксированы для образцов с покрытиями, что может быть обусловлено уже отмеченной выше существенной разницей в площади реального контакта с электролитом по сравнению с видимой и используемой в расчетах.



Рис. 4.21. Потенциодинамические кривые для поверхностных слоев, полученных при различных условиях: 1 – естественный оксид, полученный в результате окисления титана на воздухе; 2 – ПЭО-покрытие, сформированное в биполярном режиме (цитрат-, ацетатсодержащий электролит); 3 – ПЭО-покрытие, сформированное в монополярном потенциостатическом режиме (цитрат-, ацетатсодержащий электролит) [39, 40]

Таблица 4.11

#### Коррозионные характеристики образцов титана с различной обработкой поверхности (ПЭО проводилось в цитрат-, ацетатсодержащем электролите) [39, 40]

Вид поверхностного слоя, режим ПЭО	Потенциал коррозии ( <i>E</i> <sub>0</sub> ), В	Ток коррозии ( <i>I</i> <sub>0</sub> ), А/см <sup>2</sup>	Поляризационное сопротивление $(R_p)$ , Ом см <sup>2</sup>
ПЭО-покрытие, биполярный режим	0,332	$7,31 \times 10^{-9}$	$3,56 \times 10^{6}$
ПЭО-покрытие, монополярный режим	0,182	$2,85 \times 10^{-8}$	$0,92 \times 10^{6}$

Из анализа диаграмм Боде (рис. 4.22) следует, что, помимо высокочатотной временной константы в спектрах образцов с покрытиями в явном виде, так же как и для вышерассмотренных покрытий, присутствует вторая временная константа в частотном диапазоне 10<sup>-1</sup>...10<sup>2</sup> Гц, обусловленная беспористым подслоем, что свидетельствует о двухслойной структуре покрытий: верхнего пористого и нижнего беспористого. Для описания экспериментальных импедансных данных с учетом мезоструктуры исследуемых типов поверхности были использованы эквивалентные электрические схемы, приведенные ранее на рис. 4.10 и 4.18. Как уже было отмечено, данная временная константа чётко проявляется для покрытий на кривых зависимости фазового угла от частоты и отсутствует для титана без покрытия. Элементы *СРЕ*<sub>2</sub> и *R*<sub>2</sub> характеризуют беспористый слой покрытий – этот слой характерен для всех образцов, поскольку на поверхности титана всегда присутствует тонкая пленка естественного оксида.

Анализ результатов моделирования, представленных в табл. 4.12, позволяет при сопоставлении значений параметра  $R_1$ , характеризующего сопротивление электролита в порах покрытия, сделать вывод, что улучшение защитных свойств покрытия при переходе от монополярного к биполярному режиму плазменного электролитического оксидирования обусловлено изменением морфологии оксидного слоя (уменьшение входного диаметра пор, сокращение их количества) наряду с увеличением общей толщины

покрытия, что может быть определено по уменьшению значения  $CPE_1$ , являющегося аналогом геометрической емкости и в первом приближении характеризующего толщину поверхностного слоя.



Рис. 4.22. Диаграммы Боде для ПЭО-покрытий, полученных при различных условиях на титане ВТ1-0: *I* – естественный оксид; *2* – биполярный режим (цитрат-, ацетатсодержащий электролит); *3* – монополярный потенциостатический режим (цитрат-, ацетатсодержащий электролит) [39, 40]

Таблица 4.12

Образец	$CPE_1$ $Q_1$		$R_1$	$CPE_2$ $Q_2$		$R_2$	$ Z _{f=0,01} \prod_{\Gamma_{\rm II}},$
	$Om^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot c^n$	$n_I$	Омем	$Om^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot c^n$	$n_2$	Омесм	Ом.см
ПЭО- покрытие, биполярный режим	5,08·10 <sup>-7</sup>	0,834	2,07·10 <sup>3</sup>	1,40.10-5	0,741	5,50·10 <sup>5</sup>	5,2·10 <sup>5</sup>
ПЭО- покрытие, монополяр- ный режим	2,67.10-6	0,727	1,13·10 <sup>3</sup>	1,59.10 <sup>-5</sup>	0,746	2,03·10 <sup>5</sup>	1,7·10 <sup>5</sup>

Результаты моделирования спектров [39, 40]

Таким образом, исследования электрохимического поведения показали, что кальцийфосфатные покрытия на основе СГА на поверхности ультрамелкозернистого титана и циркония также защищают металлы от коррозии в различных средах.

# 4.4. Биодеградация кальцийфосфатных покрытий при растворении в модельной биологической жидкости (*in vitro*)

Известно, что деградация биоматериалов протекает за счет химического и ферментативного растворения, клеточной резорбции и механического разрушения, однако вклад каждого из компонентов до сих пор неизвестен. В зависимости от физико-химических параметров (степень кристалличности, пористость, растворимость, шероховатость поверхности и т.д.) кальцийфосфатные покрытия показывают разную скорость биодеградации [41]. Однако динамика процессов биодеградации конкретных кальцийфосфатных покрытий во многом остается неясной и является предметом исследований. В параграфе рассмотрены особенности морфологии и физикохимических параметров кальцийфосфатных покрытий до и после их растворения в биологической жидкости [42, 43].

Исследования на растворение кальцийфосфатных покрытий проводили в стационарных условиях, моделирующих зону асептического воспаления, неизбежно возникающего после имплантации любых изделий: кислое pH, отсутствие направленного движения жидкости (отек ткани). Для исследований использовали кальцийфосфатные покрытия, которые были получены методом микродугового оксидирования в электролите на основе ортофосфорной кислоты, биологического гидроксилапатита и карбоната кальция в оптимальных режимах. Особенности их формирования были рассмотрены в гл. 2. Растворение кальцийфосфатных покрытий проводилось в условиях их 5-недельного культивирования в 0,9%-ном стерильном растворе хлорида натрия согласно требованиям ISO 10993-5 (1992 г.). Каждый образец помещали в пластиковую пробирку с растворителем, содержащим антибиотик гентамицин в дозе 100 мг/л, и затем культивировали в термостате при 37°С. В конце 1, 2, 3, 4, 5-й нед культивирования группу образцов вынимали, сушили при 120°С в течение 1 ч. Растворы собирали, в них определяли рН, а также концентрацию ионизированного (биологически активного) кальция методом амперометрического титрования [44]. Морфологию поверхности покрытий после растворения исследовали методом РЭМ на электронном микроскопе SEM 515 (Phillips). В качестве количественного параметра были выбраны размеры структурных элементов: сферолитов, пор и осколочных элементов, формирующихся при нанесении микродуговых покрытий, морфология которых изменяется в процессе их растворения в биологической жидкости.

Типичная структура микродуговых кальцийфосфатных покрытий представлена на рис. 4.23, а. Основными элементами структуры кальцийфосфатных покрытий являются сферолиты и чешуйчато-осколочные элементы, которые формируют слоистую структуру покрытия. Сферолиты имеют внутренние полости, переходящие в глубокие поры сферической формы. Исследование морфологии поверхности кальцийфосфатных покрытий продемонстрировало, что растворение происходит преимущественно в зонах концентраторов напряжений (рис. 4.23, б-е). В начальный период растворения (до 3-й нед включительно) в этих зонах изменяется морфология покрытия – сферолиты, являющиеся основной компонентой покрытия, разрушаются, образуя осколочные элементы (рис. 4.23, б-г), а в дальнейшем происходит обнажение титанооксидной переходной зоны между покрытием и подложкой (рис. 4.23, д-е). Однако необходимо отметить, что даже после 5 нед взаимодействия кальцийфосфатных покрытий с биологической жидкостью в центральной части образца пористая структура покрытия сохраняется [42, 43].

Компьютерная морфометрия блоков РЭМ-изображений в различные сроки позволила выявить качественные изменения, происходящие в покрытиях в динамике растворения (рис. 4.24, 4.25). Так, до химической деградации (рис. 4.24) наибольшее количество сферолитов имело средний диаметр порядка 10 мкм (диапазон вариаций 2–20 мкм), размеры пор и осколков варьировались от 1 до 12 мкм и преимущественно составляли 5 мкм.



Рис. 4.23. РЭМ-изображения кальцийфосфатных покрытий в исходном состоянии (*a*) и после растворения в биологической жидкости в течение нескольких недель: 1 (*б*); 2 (*в*); 3 (*г*); 4 (*d*); 5 (*e*) [42, 43]



Рис. 4.24. Гистограммы распределения структурных элементов в кальцийфосфатных покрытиях в исходном состоянии (до растворения)



Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

Рис. 4.25. Гистограммы распределения сферолитов (*a*–*в*), пор (*г*–*е*) и осколочных элементов (*ж*–*u*) в кальцийфосфатных покрытиях после растворения в биологической жидкости: 1-я нед (*a*, *г*, *ж*); 3-я нед (*б*, *d*, *з*); 5-я нед (*b*, *e*, *u*)

В динамике 5-недельного растворения кальцийфосфатных покрытий диаметр пор практически не менялся. В то же время изменение размеров сферолитов и осколков имело неоднозначный характер. В начальный период (до 3-й нед включительно) в кальцийфосфатных покрытиях увеличивалось количество крупных сферолитов и осколочных элементов (рис. 4.25, *a*, *б*). Впоследствии (4-я и 5-я нед исследований) возрастала доля мелких сфер и осколков (рис. 4.25, *в*).

Логичной интерпретацией полученных данных может быть следующая цепочка событий: деградация мелких структур в покрытии (1–2 нед), разбухание сферолитов и осколков (1–4 нед), сопровождающееся фазовой перестройкой аморфных кальцийфосфатов, последующее их растворение (4-я и 5-я нед). Подобная динамика согласуется с результатами, представленными на рис. 4.26, когда на 3-й и 4-й нед замедляются потеря массы покрытий и выход ионов кальция в раствор.



Рис. 4.26. Зависимости изменения физико-химических параметров кальцийфосфатных покрытий в динамике растворения в биологической жидкости

Средняя потеря массы покрытий при 1–5-недельном растворении варьирует в пределах 1,09–2,08 мг, что не превышает 22–24% от исходного значения (рис. 4.26, *a*). Это сопровождается недельным накоплением в растворе концентрации ионизированного кальция в диапазоне 468–594 мкМоль/л (рис. 4.26, *б*). Параллельно протекает закисление растворов (рис. 4.26, *в*). Величина pH за 5 нед статистически значимо снижается с 3,30 до 3,03 ед. (для контроля растворителя (точка 0) pH составляет 3,95 ед.).

Корреляционный анализ показал наличие тесной зависимости изменения pH и насыщенности растворов с растворением кальцийфосфатных покрытий. При этом корреляционная зависимость потери массы покрытий с pH раствора обратная, с уровнем кальция в растворе – прямая.

Возвращаясь к процессам биодеградации кальцийфосфатных покрытий, необходимо отметить, что размеры остеокластов и остеобластов – основных составляющих костной ткани – составляют десятки микрометров [41]. В то же время представленные результаты свидетельствуют о том, что в процессе растворения кальцийфосфатных покрытий размер пор остается неизменным и составляет 5 мкм. Это, вопреки существующим положениям, позволяет заключить, что размер пор не имеет принципиального значения для прикрепления клеток костной ткани. По-видимому, клетки костной ткани располагаются между сферолитами, формирующими основной рельеф поверхности, о чем также свидетельствуют результаты исследования влияния шероховатости поверхности покрытий на процессы костеобразования [45].

### 4.5. Биодеградация кальцийфосфатных покрытий в условиях биомеханических нагрузок, имитирующих трение при подкожной имплантации мышам (*in vivo*)

В предыдущем параграфе были рассмотрены процессы биодеградации кальцийфосфатных покрытий в условиях растворения (*in vitro*). Однако в реальных условиях на скорость растворения и биодеградации покрытий влияют внешние нагрузки, которые можно промоделировать биомеханическим трением в телесной жидкости при подкожной имплантации мышам (*in vivo*).

Для реализации биомеханического трения в телесной жидкости in vivo была проведена подкожная имплантация образцов биокомпозита мышам линии CBA / CaLac. Животным под эфирным наркозом разрезали кожу на животе и подкожно вводили по одному имплантату с каждой стороны, зашивали рану. В подобном тесте на покрытие действуют комбинированные силы на сжатие и сдвиг в результате движения тканей животного. Через каждую неделю в течение 6 недель имплантаты извлекались. Для изучения эволюции структуры поверхности имплантатов проводили оптическую микроскопию в отраженном свете на оптическом микроскопе OLYMPUS GX-71. В качестве количественного параметра были выбраны размеры структурных элементов – сферолитов. Анализ размера и распределения сферолитов проводился в программе анализа изображений Image Scope M, в качестве основных параметров были выбраны: диаметр эквивалентный (Дэкв), площадь, приходящаяся на сферолит (S<sub>c</sub>), и общая площадь снимка (S) (рис. 4.27). Эволюцию структуры покрытий в зависимости от времени подкожной имплантации количественно определяли как отношение суммы площадей, приходящихся на сферолиты, к общей площади сплина.

$$D = \frac{\sum S_c}{S} \cdot 100\%, \tag{4.1}$$

где *D* – относительная доля сферолитов в покрытии.

На рис. 4.28 представлено оптическое изображение (темное поле) поверхности микродугового кальцийфосфатного покрытия до подкожной имплантации мышам и соответствующая гистограмма распределения структурных элементов. Видно, что основными структурными элементами в кальцийфосфатном покрытии являются сферолиты (светлые области), средний размер которых  $D_{cp} = 9$  мкм и максимальный –  $D_{max} = 20$  мкм [46].
Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация



Рис. 4.27. Оптическое изображение поверхности кальцийфосфатного покрытия (темное поле); цифрами обозначены участки, приходящиеся на основные элементы структуры – сферолиты



Рис. 4.28. Оптическое изображение (темное поле) поверхности кальцийфосфатного покрытия и гистограмма распределения структурных элементов до подкожной имплантации

На рис. 4.29 представлены оптические изображения (темное поле) поверхности микродуговых кальцийфосфатных покрытий после подкожной имплантации в течение 1–6 нед. Оптические

изображения демонстрируют поверхность покрытия, на которой формируется органический матрикс (клетки, коллагеновые волокна, белки, кровеносные сосуды).



Рис. 4.29. Оптические изображения (темное поле) поверхности кальцийфосфатного покрытия после подкожной имплантации в течение нескольких недель: 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*), 5 (*д*), 6 (*e*)

Это свидетельствует о начальных процессах биодеградации (химической, клеточной, тканевой). К 4-й нед подкожной имплантации оптическое исследование покрытий показывает сформированные кровеносные капилляры диаметром 10-20 мкм, которые располагаются упорядоченно вдоль линии силовой нагрузки, что подтверждает биомеханическое возлействие на имплантаты (рис. 4.30). При этом капилляры располагаются в углублениях между сферолитами, что является дополнительным гидродинамическим фактором растворения покрытий за счет направленного движения крови и тканевой жидкости. Параллельно с ростом тканевых структур наблюдается биодеградация кальцийфосфатных покрытий в телесной жидкости, зафиксированная по изменению размеров сферолитов и их распределения по поверхности (рис. 4.31).



Рис. 4.30. Оптическое изображение (темное поле) поверхности кальцийфосфатного покрытия после 4-недельной подкожной имплантации

Уже к 1-й нед происходит значительное увеличение сферолитов в размерах:  $D_{cp}$  увеличивается от 9 до 13 мкм, а  $D_{max}$  – от 20 до 35 мкм, что связано с набуханием сферолитов в телесной жидкости и растворением мелких сферолитов (рис. 4.31, *a*).

На 2-й и 3-й нед доля крупных сферолитов значительно снижается:  $D_{\rm cp}$  уменьшается до 10 мкм и  $D_{\rm max}$  – до 23 мкм. Впоследствии (4–6 нед) процессы разбухания и растворения повторяются, что сопровождается изменением размеров сферолитов. Таким образом, биодеградация кальцийфосфатных покрытий протекает путем последовательных динамических процессов разбухания и растворения сферолитов.

В основе разбухания сферолитов покрытий на 1-й и 4-й нед, предшествующего их последующему растворению, лежат различные биологические механизмы: вначале это связано с электрохимическим воздействием телесной жидкости, к 4-й нед – биорезорбцией под влиянием клеток и кровеносных сосудов, растущих на поверхности имплантатов.



Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

Рис. 4.32. Гистограммы распределения структурных элементов по размерам в кальцийфосфатном покрытии при подкожной имплантации в течение 1–6 нед

Эволюцию структуры покрытия можно охарактеризовать количественно с помощью формулы (4.1) как отношение площади, занимаемой сферолитами ( $\Sigma S_c$ ) к общей площади снимка (*S*) (табл. 4.13).

Таблица 4.13

Эволюция структуры

Показатель	Время подкожной имплантации покрытия, нед						
	0	1	2	3	4	5	6
<i>S</i> , мкм <sup>2</sup>	22 700						
$\Sigma S_{\rm c}$ , мкм <sup>2</sup>	7 470	8 070	5 710	6 310	6 780	5 660	4 690
D, %	33	36	25	28	30	25	21

*Примечание*. S – общая площадь снимка;  $\Sigma S_c$  – сумма площадей, приходящихся на сферолиты; D – относительная доля сферолитов в покрытии.

В результате экспериментов удалось найти интегральный показатель эволюции структуры ( $E_s$ ) кальцийфосфатных покрытий, который можно охарактеризовать количественно как процентное соотношение площади поверхности покрытия, приходящейся на сферолиты, к общей площади оптического снимка (рис. 4.32). Зависимость имеет два максимума (1-я, 4-я нед), что характерно для процессов набухания сферолитов [46].

Данные результаты испытаний *in vivo* согласуются с экспериментом по растворению кальцийфосфатных покрытий в физиологическом растворе *in vitro* [4]. Растворение покрытий *in vitro* протекает с выходом в зону насыщения на 2-й нед, сопровождающееся активным выходом ионов кальция в раствор.

Таким образом, исследования эволюции структуры покрытий в процессе динамического взаимодействия с телесной жидкостью при подкожной имплантации мышам выявили, что биодеградация кальцийфосфатных покрытий происходит путем последовательных динамических процессов разбухания и растворения сферолитов. При этом в основе набухания сферолитов покрытий на 1-й и 4-й нед, предшествующего их последующему растворению, лежат различные биологические механизмы.



Рис. 4.32. Зависимость площади поверхности, приходящейся на сферолиты, от времени подкожной имплантации кальцийфосфатного покрытия [46]

В начальные сроки это связано с электрохимическим воздействием телесной жидкости, к 4-й нед – с биорезорбцией под влиянием клеток и кровеносных сосудов, растущих на поверхности имплантатов. Об участии биологических структур в растворении кальцийфосфатных покрытий в течение 1–6-й нед биодеградации *in vivo* свидетельствует обратная зависимость роста массы имплантатов и убыли площади сферолитов (коэффициент регрессии r = -0.43; p < 0.05).

## 4.6. Биодеградация кальцийфосфатных покрытий в условиях трибонагружения с материалами, имитирующими костную ткань (*ex vivo*)

При введении биокомпозиционных материалов в живой организм на границе раздела «имплантат – кость» существует вероятность возникновения микроподвижностей, что может приводить к фрикционным процессам. Было изучено поведение биокомпозита на основе ультрамелкозернистого титана и кальцийфосфатного покрытия в условиях трибонагружения в режиме трения без смазки и в биологической жидкости [47–51].

В качестве материала контртела использовались образцы пористой керамики на основе диоксида циркония, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и костной ткани. Выбор материала контртела был обусловлен тем, что структура пористой керамики на основе диоксида циркония наиболее подобна структуре костной ткани, в то же время ее прочностные свойства (предел прочности – 1 100 МПа) превышают таковые для костной ткани (предел прочности – 30–150 МПа) на порядок и более. Наиболее подходящим среди биоматериалов по прочностным свойствам к костной ткани является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (предел прочсти – 35–50 МПа), в то же время он не имеет пористую структуру. В связи с этим третьим материалом контертела была выбрана костная ткань, вырезанная из лопаточной части свиньи.



Рис. 4.33. Зависимости весового износа (*a*, *b*) и коэффициента трения (*б*, *г*) от пути трения для образцов из ультрамелкозернистого титана без покрытия (*a*, *б*) и с покрытием (*b*, *c*) в паре трения пористой керамике на основе диоксида циркония: *1* – трение без смазки; *2* – трение в физиологическом растворе

Трибологические испытания проводили на автоматизированном трибометре АТВП [52], работающем по схеме возвратнопоступательного перемещения призматического образца и оснащенном устройством для регистрации коэффициента трения в процессе испытаний. Средняя скорость перемещения образца относительно контртела в процессе трибоиспытаний составила 0,1 м/с, а контактное давление – 1 МПа. Испытания проводили в режиме трения без смазки и в физиологическом растворе (изотонический раствор хлорида натрия). Путь трения составил 200 м и был выбран с учетом следующего. Средняя скорость здорового человека при ходьбе – 5 км/ч, средняя длина шага – 0,6 м, смещение имплантата за один шаг в организме на 0,1 мм. Таким образом, за день (8 ч) здоровый человек может совершить: 5 000 × 0,6 × 8 = 66 667 шагов, при этом путь трения (смещения) имплантата может достигать: 66 667×0,0001 = 6,67 м. За 1 мес в имплантат с биоактивным покрытием должна прорасти костная ткань. Таким образом, общий путь трения имплантата не превышает 6,7 × 30 = 200 м.

Трибологические испытания ультрамелкозернистого титана без покрытия, в режиме трения без смазки по пористой керамике на основе диоксида циркония продемонстрировали интенсивный износ титана и высокий коэффициент трения (рис. 4.33, *a*, *б*) [47, 48]. С увеличением пути трения наблюдался практически линейный износ ультрамелкозернистого титана. Интенсивность изнашивания составила  $I_q = 0,738$  мг/м, а средний коэффициент трения  $\mu = 0,6-0,7$ .

Поверхность трения при этом имела характерную бороздчатую структуру, которая образуется в результате адгезионного взаимодействия титана с твердой керамикой (рис 4.34, *a*).

Испытания рентгеноаморфных кальцийфосфатных покрытий в режиме трения без смазки по пористой керамике на основе диоксида циркония показали незначительный износ и стабильно низкий коэффициент трения в диапазоне 0,1–0,15 на протяжении всего периода испытаний (рис. 4.33, *в*, *г*). За 2 500 циклов (путь трения 200 м) средний износ поверхностного слоя кальцийфосфатного покрытия был небольшой и составил 2,85 мг ( $I_q = 0,019$  мг/м). Однако РЭМ- исследования поверхности трения выявили, что рельефное кальцийфосфатное покрытие, попадая в поры контртела (керамики на основе диоксида циркония), разрушается уже в первые циклы испытаний посредством хрупкого разрушения, формируя при этом частицы износа (рис. 4.34, *б*). Частицы износа в виде фосфатов кальция остаются в зоне трения, формируя вязкий слой, предохраняющий от изнашивания титановую подложку.



Рис. 4.34. РЭМ-изображения поверхности трения ультрамелкозернистого титана без покрытия (*a*, *c*) и с кальцийфосфатным покрытием (*б*, *b*, *e*) в рентгеноаморфном (*б*, *d*) и кристаллическом (*b*, *e*) состояниях в режиме трения по пористой керамике на основе диоксида циркония без смазки (*a*–*b*) и в физиологическом растворе (*c*–*e*) [47, 48]

Кристаллизационный отжиг кальцийфосфатных покрытий позволяет снизить износ покрытий в 3 раза ( $I_q = 0,008 \text{ мг/м}$ ). В то же время сферолиты, являющиеся основной компонентой структуры покрытий, разрушаются, формируя осколочные элементы (рис. 4.34, *в*), но само покрытие не отслаивается. Для кристаллических покрытий наблюдается незначительное повышение коэффициента трения до 0,15–0,2.

Для того чтобы смоделировать условия трения во внутренней среде организма, также были выполнены трибологические испытания в физиологическом растворе. Ультрамелкозернистый титан без покрытий, испытанный в физиологическом растворе по пористой керамике на основе диоксида циркония, так же как и в режиме трения без смазки, имел высокую интенсивность изнашивания и коэффициент трения ( $I_q = 0,6$  мг/м, рис. 4.33, *a*,  $\delta$ ), а поверхность трения – бороздчатый рельеф (рис. 4.34, *г*).

В физиологическом растворе долговечность рентгеноаморфных кальцийфосфатных покрытий оказалась невысокой по сравнению с трибоиспытаниями без смазки, а коэффициент трения возрастал до 0,25–0,4. Покрытие изнашивалось за 50–100 циклов (рис. 4.33, e) и, находясь в физиологическом растворе, выносилось из зоны трения, обнажая титановую матрицу. Это сопровождалось повышением износа и формированием бороздчатого рельефа на поверхности трения (рис. 4.34, d).

Кристаллические кальцийфосфатные покрытия, испытанные в физиологическом растворе, так же как и в режиме трения без смазки, имели низкую скорость износа. Пористая структура кристаллических кальцийфосфатных покрытий сохранялась (рис. 4.34, *e*), несмотря на высокий коэффициент трения 0,4–0,5.

В то же время в случае использования в качестве материала контртела сверхвысокомолекулярного полиэтилена и костной ткани испытания ультрамелкозернистого титана без покрытия в режиме трения без смазки и в физиологическом растворе продемонстрировали высокую износостойкость титана и низкий коэффициент трения. На протяжении всего пути трения не удалось зафиксировать износ титана, а коэффициент трения не удалось зафиксировать износ титана, а коэффициент трения оставался на уровне 0,15 (рис. 4.35) [47, 48]. В то же время использование в качестве смазки физиологического раствора в обоих случаях приводит к снижению коэффициента трения на 15–20%. РЭМ-исследования показали, что поверхность трения ультрамелкозернистого титана остается «гладкой» и не содержит бороздок трения (рис. 4.36).

Испытания кальцийфосфатных покрытий в режиме трения без смазки по сверхвысокомолекулярному полиэтилену показали стабильно высокий коэффициент трения в диапазоне 0,35–0,4 на протяжении всего периода испытаний. В то же время интенсивность изнашивания покрытия была незначительной и составила 0,0011 мг/м (рис. 4.37, *a*, *б*). В изотоническом растворе хлорида натрия долговечность кальцийфосфатных покрытий оказалась менее высокой по сравнению с трибоиспытаниями без смазки (интенсивность изнашивания – 0,002 мг/м), что связано с параллельным растворением покрытия в растворе. В этом случае коэффициент трения повышался до уровня до 0,4–0,5. В то же время кальцийфосфатные покрытия сохранялись на поверхности титана и их морфология практически не изменялась (рис. 4.36).

При использовании в качестве контртела костной ткани коэффициент трения возрастал до 0,4–0,9 (рис. 4.37, *г*). Однако изнашивания покрытия в режиме трения без смазки практически не происходило и структура покрытия сохранялась (рис. 4.36, *в*).



Рис. 4.35. Зависимости коэффициента трения от пути трения для образцов из ультрамелкозернистого титана без покрытия в паре трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (*a*) и костью (б): *I* – трение без смазки; 2 – трение в физиологическом растворе [47, 48]



Рис. 4.36. РЭМ-изображения поверхности трения ультрамелкозернистого титана без покрытия (*a*) и с кальцийфосфатным покрытием (*б*, *в*) в паре трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (*a*, *в*) и костью (*б*) в режиме трения без смазки

Таким образом, микродуговое оксидирование титана в растворе ортофосфорной кислоты, гидроксилапатита и карбоната кальция

позволяет создавать пористые кальцийфосфатные покрытия с высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками. Высокий коэффициент трения 0,4–1,0 в процессе фрикционного взаимодействия со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом и костной тканью позволяет исключить смещения при трении имплантата по костной ткани, тем самым усиливая его фиксацию.



Рис. 4.37. Зависимости весового износа (*a*, *b*) и коэффициента трения (*б*, *г*) от пути трения для образцов из ультрамелкозернистого титана с кальцийфосфатным покрытием в паре трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (*a*, *б*) и костью (*б*, *г*): *1* – трение без смазки; *2* – трение в физиологическом растворе [47, 48]

Существенное повышение триботехнических свойств ультрамелкозернистого титана с модифицированным поверхностным слоем делает эти материалы весьма перспективными для применения в медицине.

## 4.7. Взаимосвязь физико-химических и трибологических параметров, определяющих поведение биокомпозита на основе ультрамелкозернистого титана и кальцийфосфатного покрытия в условиях растворения и трибонагружения

Ранее было рассмотрено поведение биокомпозита на основе ультрамелкозернистого титана и кальцийфосфатного покрытия в условиях растворения (*in vitro*), подкожной имплантации (*in vivo*) и трибонагружения (вне организма, *ex vivo*). Представляло интерес выявить взаимосвязь деградации покрытия в условиях *in vitro*, *in vivo* и *ex vivo*.

На рис. 4.38 представлена регрессионная зависимость между величиной износа покрытия *ex vivo* и числом циклов испытаний в условиях трения композита «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие» в 0,9%-ном растворе хлорида натрия. Статистическую обработку данных проводили с применением корреляционного анализа по Спирмену ( $r_s$ ) и регрессионного анализа. Регрессионный анализ показал прямолинейный рост потери массы покрытия от числа циклов ( $r_s = 0,86$ ; p = 0,026; n = 6) в условиях трибонагружения (*ex vivo*).

В системе *in vitro* посредством корреляционного ( $r_s = 0.97$ ; p = 0.005; n = 5) и регрессионного анализа также было обнаружено прямо пропорциональное увеличение потери массы покрытий (в пределах 1–2 мг) от времени их стационарного растворения (рис. 4.39). Подобные изменения массы покрытия отмечаются и при 2 000 циклах трения по полиэтилену в изотоническом растворе хлорида натрия (рис. 4.38).



Рис. 4.38. Регрессионная зависимость износа покрытия *ex vivo* и числа циклов испытаний в условиях трения композита «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие» в 0,9%-ном растворе хлорида натрия



Рис. 4.39. Регрессионная зависимость между потерей массы кальцийфосфатного покрытия, нанесенного на ультрамелкозернистый титан, и временем стационарного *in vitro* растворения в 0,9%-ном растворе хлорида натрия

Между интенсивностью износа при трении и площадью сферолитов на покрытии в случае подкожной имплантации мышам (*in vivo*) была обнаружена регрессионная зависимость.

Оказалось, что оба параметра уменьшались *in vivo с* увеличением количества циклов трения, что позволило установить взаимосвязь эволюции структуры композита «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие» в случае трения (*ex vivo*) и при подкожной имплантации (*in vivo*).

Таким образом, предлагаемый подход к изучению эволюции композиционного материала «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие» *ex vivo* соответствует параметрам системы *in vitro*. Кроме того, в условиях растворения покрытий при подкожной имплантации (*in vivo*) также идет деградация покрытия, что было зафиксировано через снижение площади сферолитов (рис. 4.32).



Рис. 4.40. Регрессионная зависимость между площадью сферолитов и уровнем кальция в растворе *in vitro* в динамике 5-недельного растворения композиционного материала «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие»

Таким образом, эволюция покрытий обусловлена, в первую очередь, механической и химической деградацией сферолитов, сопровождающейся уменьшением их площади, потерей массы и выходом кальция в раствор (рис. 4.40). Полученные зависимости между эволюцией структуры композита «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие» при подкожной имплантации (*in vivo*), растворении (*in vitro*) и трении вне организма (*ex vivo*) расширяют возможности экспериментального моделирования механических, химических и биологических свойств материалов.

#### Заключение

Формирование ультрамелкозернистой структуры в крупнозернистом титане BT1-0 методом *abc*-прессования в сочетании с последующей многоходовой прокаткой не снижает коррозионные характеристики ( $E_{\kappa}$ ,  $I_{\kappa}$ ) в пассивирующих средах (0,1 M HCl и 0,1 M NaOH), что обусловлено формированием идентичной защитной пленки оксида титана для обоих состояний в данных средах. При получении ультрамелкозернистой структуры в цирконии в процессе интенсивной пластической деформации формируется диоксид циркония в объеме материала, что приводит к снижению коррозионного тока и облагораживанию потенциала коррозии. В то же время в 0,9%-ном NaCl ультрамелкозернистое состояние в титане и цирконии вызывает повышение тока коррозии и смещает потенциал коррозии в отрицательную область. Данное явление связано с формированием высоконапряженного состояния в титане и цирконии при интенсивной пластической деформации, приводящего к интенсификации процессов адсорбции хлорид ионов и, как следствию, к ускорению коррозии. Нанесение кальцийфосфатных покрытий на поверхность ультрамелкозернистого титана и циркония повышает его коррозионную устойчивость в нейтральной и шелочной средах. Однако кристаллические кальцийфосфатные покрытия на цирконии обладают меньшими защитными свойствами по сравнению с рентгеноаморфными покрытиями на титане.

Микродуговое кальцийфосфатное покрытие на поверхности ультрамелкозернистого титана снижает величины коррозионных токов в области пассивации в обоих модельных физиологических солевых растворах. Наибольшее снижение токов свободной коррозии для образца с кальцийфосфатным покрытием по сравнению с образцом без покрытия наблюдается в растворе Рингера при 37°С. В то же время в активной области для 3%-ного раствора NaCl при 25°С влияние поверхностной обработки проявляется только в смещении потенциала коррозии в анодную область, а уровень токов свободной коррозии практически не изменяется.

Сравнительное исследование кинетических закономерностей коррозионного процесса и энергии активации в смеси 10%-ной HF и 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кислот показало, что коррозионные процессы в цирконии в исходном состоянии протекают более интенсивно по сравнению с титаном. При отсутствии процессов пассивации в *агрессивной среде* формирование ультрамелкозернистого состояния приводит к снижению коррозионной устойчивости в титане и цирконии. Кальцийфосфатные покрытия на поверхности ультрамелкозернистого титана и циркония защищают металлы от коррозии в агрессивной среде. Однако кристаллические кальцийфосфатные покрытия на цирконии защитными свойствами по сравнению с рентгеноаморфными покрытиями на титане.

Исследована эволюция структуры и свойств кальцийфосфатных покрытий на поверхности ультрамелкозернистого титана при взаимодействии с биосредой *in vitro* и при подкожной имплантации *in vivo*. Методом растровой электронной микроскопии выявлено, что деградация покрытий *in vitro* происходит преимущественно в зонах концентраторов напряжений путем последовательно протекающих процессов разбухания сферолитов, их растворения с формированием мелких структурных элементов и обнажения титанооксидного переходного слоя между покрытием и подложкой. Установлено, что растворение покрытия *in vitro* протекает с выходом в зону насыщения на 3–5-й нед, сопровождающееся активным выходом ионов кальция в раствор. Параллельно с ионами кальция накапливаются фосфатные группы, приводящие к снижению pH, что связано с преобладанием в микродуговом покрытии нестехиометрических форм фосфатов кальция, способных активно растворяться в биосреде.

Показано, что при подкожной имплантации *in vivo* при динамическом взаимодействии с телесной жидкостью также происходит эволюция структуры кальцийфосфатных покрытий, закономерности которой подобны растворению *in vitro*. Однако параллельно химической биодеградации *in vivo* также идут процессы клеточной, тканевой деградации и формируется органический матрикс (клетки, коллагеновые волокна, белки, кровеносные сосуды), что и приводит к ускорению динамических процессов разбухания и растворения сферолитов по сравнению с *in vitro*.

Исследованы трибологические свойства кальцийфосфатных покрытий на поверхности ультрамелкозернистого титана в условиях трибонагружения с материалами, имитирующими костную ткань. Показано, что кальцийфосфатные покрытия в процессе фрикционного взаимодействия со сверхмолекулярным полиэтиленом, предел прочности которого близок к костной ткани, имеют стабильно высокий коэффициент трения в диапазоне 0,35–0,5 и низкую скорость износа (не более  $5 \times 10^{-6}$  мг/м), что связано с их развитым рельефом и шероховатостью. В паре трения с пористой керамикой на основе диоксида циркония, структура которого близка к костной ткани, происходят разрушение покрытия и образование кальцийфосфатного слоя, который снижает коэффициент трения в 5 раз и скорость износа в 50 раз.

С помощью корреляционного и регрессионного анализа показано, что эволюция покрытий обусловлена, в первую очередь, механической и химической деградацией сферолитов, сопровождающейся потерей их массы и выходом кальция в раствор. Полученные зависимости между эволюцией структуры композита «ультрамелкозернистый титан – кальцийфосфатное покрытие» при подкожной имплантации (*in vivo*), при растворении *in vitro* и при трении вне организма (*ex vivo*) расширяют возможности моделирования механических, химических и биологических свойств материалов.

#### Литература

- 1. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана М.: Металлургия, 1971. 320 с.
- 2. *Тавадзе Ф.Н., Манджгаладзе С.Н.* Коррозионная стойкость титановых сплавов. М. : Металлургия, 1969. 208 с.
- 3. Галицкий Б.А., Абелев М.М., Шварц Г.Л. и др. Титан и его сплавы в химическом машиностроении. М. : Машиностроение, 1968. 339 с.
- 4. Томашев Н.Д., Альтовский Р.М. Коррозия и защита титана. М. : Машгиз, 1963. 282 с.
- 5. *Физикохимия* сплавов циркония : сб. ст. / под ред. О.С. Иванова. М. : Наука, 1968. 276 с.
- 6. Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. М. : Атомиздат, 1967. 257 с.
- 7. Малёткина Т.Ю., Налесник О.И., Итин В.И., Колобов Ю.Р. Электрохимическое поведение наноструктурного и крупнокристаллического титана // Защита металлов. 2003. Т. 39, № 5. С. 508–510.
- 8. *Маклецов В.Г.* Особенности коррозионно-электрохимического поведения нанокристаллических материалов на основе железа в кислых средах // Вестник Удмуртского университета. 2009. Сер. 1. Вып. 1. С. 63–73.
- Sharma M.M., Ziemian C.W. Pitting and stress corrosion cracking susceptibility of nanostructured Al-Mg alloys in natural and artificial environments // J. of material engineering and performance. 2008. Vol. 17 (6). P. 870–878.
- Afshari V., Dehghanian C. The influence of nanocrystalline state of iron on the corrosion inhibitor behavior in aqueous solution // J. of Applied Electrochemistry. 2010. Vol. 40 (11). P. 1949–1956.
- Семёнова И.П., Латыш В.В. Щербаков А.В., Якушина Е.Б. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 9–10. С. 106–115.
- Garbacz H., Pisarek M., Kurzydlowski K.J. Corrosion resistance of nanostructured titanium // Biomolecular Engineering. 2007. No. 24. P. 599–563.
- 13. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л. : Химия, 1973. 264 с.
- 14. Ажажа В.М., Андрийко А.А., Бакай А.С. и др. Коррозия облученных піто-сплавов в расплаве фторидов натрия и циркония // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2005. Т. 86, № 3. С. 134–139.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 15. Козадеров О.А., Введенский А.В. Вольтамперометрия селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава в условиях твердофазно-жидкофазного массопереноса // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 4. С. 452–459.
- 16. Лялина Н.В., Сюгаев А.В., Ляхович А.М., Решетников С.М. Применение циклической вольтамперометрии при моделировании долговременной эксплуатации системы «металл – полимерное покрытие» // Вестник Удмуртского университета. Химия. 2007. № 8. С. 35–42.
- 17. Румянцев В.А. Исследование коррозии металлсодержащих халькогенидных стекол методами вольтамперометрии и эквивалентометрии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Калининград, 2006. 21 с.
- 18. Лялина Н.В., Сюгаев А.В., Ляхович А.М., Решетников С.М. Применение циклической вольтамперометрии при моделировании долговременной эксплуатации системы «металл – полимерное покрытие» // Вестник Удмуртского университета. Химия. 2007. № 8. С. 35–42.
- Legostaeva E.V., Kurzina I.A., Lyamina G.V., Firxova E.B., Kryazeva E.G., Martinova D.O., SharkeevYu.P. Physical-chemical and mechanical properties of titanium in depends of structural state. II. Influence of the calcium-phosphate coating // Proceedings of the IV International seminar «Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2010)», October 25–31, 2010. Tomsk : Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2010. P. 22–25.
- 20. Легостаева Е.В., Лямина Г.В., Комарова Е.Г., Фирхова Е.Б., Шаркеев Ю.П. Коррозионное поведение крупнокристаллического и наноструктурированного титана в различных средах // Известия Вузов. Физика. 2011. Т. 54, № 11/3. С. 272–277.
- 21. Легостаева Е.В., Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Лямина Г.В., Козырева В.С., Смирнов А.И., Батаев В.А. Влияние структурного состояния титана и циркония и кальцийфосфатных покрытий на их поверхности на коррозионное поведение в агрессивной среде // Обработка материалов. 2012. Т. 56, № 3. С. 75–79.
- 22. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Электрохимическая импедансная спектроскопия оксидных слоев на поверхности титана // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 8. С. 963–971.
- 23. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура / электролит // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 3. С. 235–250.

#### Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

- 24. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Механизм коррозионных процессов на границе раздела гетерооксидная структура / электролит // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 2. С. 11–19.
- 25. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 2. С. 20–25.
- 26. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. Электрохимические свойства наноструктурированного титана // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 24–29.
- 27. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М. : Наука, 1991. 335 с.
- 28. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. N.Y.: Willey, 2005. 595 p.
- 29. Справочник по физике. Формулы, таблицы, схемы / под ред. Х. Штекера. М.: Техносфера, 2009. 1264 с.
- Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu., Khlusov I.A., Kashin O.A. The Structure and Physical and Mechanical Properties of a Novel Biocomposite Material, Nanostructured Titanium – Calcium-Phosphate Coating // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16. P. 535–546.
- 31. Легостаева Е.В., Комарова Е.Г., Шаркеев Ю.П., Уваркин П.В. Исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на физико-химические свойства кальцийфосфатных покрытий на титане // Перспективные материалы. 2011. Спецвыпуск. № 13. С. 456–464.
- 32. Патент РФ № 2385740. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения / Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачева Т.В., Толмачев А.И., Уваркин П.В. Опубл. 10.04.2010 г. Бюл. № 10.
- 33. Патент РФ № 2348744. Способ нанесения кальций-фосфатного покрытия на имплантаты из титана и его сплавов / Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Сидорова М.В. Опубл. 10.03.2009 г. Бюл. 7.
- 34. Gnedenkov S.V., Scharkeev Yu. P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and Properties of Bioactive Surface Layers on Titanium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2, № 5. P. 474–481.
- 35. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г., Егоркин В.С., Пузь А.В., Сергиенко В.И. Кальцийфосфатные покрытия на резорбируемых магниевых имплантатах // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 88–94.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 36. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Кальцийфосфатные биоактивные покрытия на титане // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 47–57.
- 37. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Гнеденков С.В., Комарова Е.Г., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Лямина Г.В., Хлусов И.А. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // Материаловедение. 2013. № 4. С. 48–56.
- 38. Куляшова К.С., Гнеденков А.С., Легостаева Е.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П. Электрохимические свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на цирконии, сформированных в электролитах на основе синтезированного и биологического гидроксиапатита // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. № 12/3. С. 50–53.
- 39. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Кальцийфосфатные биоактивные покрытия на титане // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 47–57.
- 40. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Биоактивные покрытия на титане, их формирование и свойства // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. 2010. С. 33–47.
- 41. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск : STT, 2001. 478 с.
- 42. Шаркеев Ю.П., Князева А.Г., Легостаева Е.В., Назаренко Н.Н., Хлусов И.А. Экспериментальное и теоретическое исследование деградации микродуговых кальцийфосфатных покрытий в биологической среде // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1, № 11. С. 429–436.
- 43. Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Шашкина Г.А. Исследование морфологии и физико-химических параметров микродуговых кальцийфосфатных покрытий при их растворении в биологической жидкости // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. Спецвыпуск. С. 205–208.
- 44. Сонгина О.А. Амперометрическое (полярометрическое) титрование. М., 1967. 387 с.

#### Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая деградация

- 45. Хлусов И.А., Карлов А.В., Шаркеев Ю.П., Пичугин В.Ф., Колобов Ю.Р., Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Сухих Г.Т. Остеогенный потенциал мезенхимальных стволовых клеток костного мозга in situ: роль физико-химических свойств искусственных поверхностей // Клеточные технологии в биологии и медицине. 2005. № 3. С. 164–173.
- 46. Кряжева Е.Г., Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Шаркеев Ю.П. Эволюция структуры Са-Р-покрытий, нанесенных на наноструктурный титан, в условиях взаимодействия с телесной жидкостью при подкожной имплантации // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. 16–20 ноября 2009 г. Белгород : Изд-во БелГУ, 2009. С. 273–276.
- 47. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Кононов А.Г., Уваркин П.В., Толкачева Т.В. Изучение поведения биокомпозита на основе наноструктурного титана и кальцийфосфатного покрытия в условиях трибонагружения // Сборник материалов научно-практической конференции с международным участием «Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины», 11–12 октября 2007 г. Новосибирск, 2007. С. 204–210.
- Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Kukareko V.A., Kononov A.G. Calciumphosphate coatings on nanostructured titanium and their tribological behavior. 30th Annual Polish Tribological Conference «Advanced Tribology», 21–24 September 2009. Poland, Radom, 2009. P. 61–68.
- Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Khlusov I.A., Kukareko V.A., Kursina I.A. Physical and Chemical, Tribological and Biological Aspects of Micro-arc Calcium Phosphate Coatings // Proceedings of 10<sup>th</sup> CMM Proceedings. Beam and plasma nanoscience and nanotechnology. September 19– 24, 2010. P. 713–716.
- Sharkeev Yu.P., Kukareko V.A., Legostaeva E.V., Byeli A.V. Nanostructured composite materials on the base of titanium and zirconium with modified surface layers for medicine and engineering // Scientific problems of machines operation and maintenance. 2010. Vol. 161 (1). P. 45–52.
- 51. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Легостаева Е.В., Белый А.В. Композиционные материалы на основе наноструктурированных титана и циркония с модифицированными поверхностными слоями для медицины и техники // Известия вузов. Физика. 2010. № 10. С. 63–68.
- 52. Караваев М.Г., Кукареко В.А. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением // Надежность машин и технических систем : сб. материалов междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2001. Т. 1. С. 37–39.

# Глава 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, КОНТРОЛИРУЮЩИХ РОСТ ПОКРЫТИЙ И ИХ РАСТВОРЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

### 5.1. Физико-химические явления, сопровождающие рост покрытий в условиях микродугового оксидирования

Как следует из предыдущих глав, разновидности методов нанесения биоактивных кальцийфосфатных покрытий (микродуговое, микроплазменное, плазменно-электролитическое оксидирование) отличаются стадийностью процессов, связанных как с видом обрабатываемого материала, так и с составом электролита. Авторы [1], например, выделяют пять основных составов электролитов, используемых для получения покрытий на цирконии. Там же отмечается, что одними из первых, кто предложил идею использования электролитов-суспензий (т.е. растворов, содержащих взвешенные частицы), были Г.А. Марков и соавт. [2]. В любом случае (при любом составе электролита) формирование покрытия начинается с образования барьерного слоя на границе раздела «металл – раствор», обладающего достаточно высоким сопротивлением для возникновения пробоя и микроплазменных разрядов на поверхности. Все это сопровождается высокими температурами и давлениями. Барьерный слой, как правило, представляет собой оксид, формирование которого связано с электродными процессами.

Электродные процессы – это физико-химические процессы, которые протекают на границе раздела проводников электрического тока 1-го и 2-го рода и сопровождаются переходом через эту границу заряженных частиц – электронов и / или ионов [3]. При этом в качестве проводников 1-го рода могут выступать различные металлы и сплавы, химические соединения, обладающие электронной проводимостью, а также полупроводниковые материалы; в качестве проводников 2-го рода – различные ионные системы (растворы и расплавы электролитов), а также твердые электролиты.

Любой электродный процесс всегда протекает в двух направлениях: в катодном, когда к границе раздела со стороны электрода течет отрицательный катодный ток, и в анодном, когда к границе раздела со стороны электрода течет положительный анодный ток.

Электрохимическая реакция [4] проводится в электролитической ячейке, состоящей из раствора электролита, в который погружены два электрода. Электрод, присоединенный к положительному полюсу источника напряжения (тока), называется анодом, к отрицательному полюсу – катодом. Электролитическая ячейка – это устройство, позволяющее провести окислительно-восстановительную реакцию с увеличением энергии Гиббса за счет электрической работы, полученной от внешнего источника напряжения, причем процесс передачи электронов от восстановителя (индекс 1) к окислителю (индекс 2) пространственно разделен; на аноде восстановитель (индекс 1) отдает электроны и окисляется; на катоде окислитель получает электроны и восстанавливается:

– на аноде  $R_1 \rightarrow O_1 + z\overline{e}$ ;

– на катоде  $O_2 + z\overline{e} \rightarrow R_2$ ;

- суммарная реакция  $R_1 + O_2 \rightarrow O_1 + R_2$ .

Этот процесс и называется электролизом.

Система, состоящая из двух электродов, погруженных в раствор электролита [5, 6], способна производить электрическую работу, т.е. служить источником электрической энергии. Подобные системы называются электрохимическими цепями.

В источнике тока также протекает электрохимическая реакция, но с уменьшением энергии Гиббса, т.е. самопроизвольно, и с получением электрической энергии. В простейшем виде электродную реакцию (на катоде) можно записать как



где *О* – окислительная форма вещества в растворе; *R* – восстановительная форма вещества.

Кинетика роста анодных оксидных пленок и закономерности электрического пробоя анодных пленок описаны в [7]. А в [8, 9] предпринята попытка моделирования роста окисных пленок на начальной стадии процесса микроплазменного нанесения покрытий.

Для МДО титана типичны следующие электродные реакции [10]:

$$Ti^{0} \rightarrow Ti^{4+} + 4\overline{e}$$

$$4OH^{-} \rightarrow O_{2} \uparrow + 2H_{2}O + 4\overline{e}$$

$$Ti^{4+} + 4OH^{-} \rightarrow TiO_{2} + 2H_{2}O$$

Скорости электродных процессов рассматриваются обычно с применением тех же приемов, что и скорость химических реакций [11]. Но при этом, однако, нужно иметь в виду сложность протекания большинства электрохимических превращений по сравнению с химическими. Помимо собственно разряда, т.е. перехода ионов из одной фазы (раствора) в другую (газ, металл), процесс обычно включает в себя миграцию, диффузию и конвекцию частиц, совместный разряд ионов примесей, некоторое растворение (коррозию) уже осажденного ранее металла и другие сопутствующие явления, которые осложняют суммарный эффект. Реальная электрохимическая система не может быть правильно истолкована без учета всех явлений, предшествующих элементарному акту разряда и сопровождающих его явлений.

В процессе электролиза [11] в приэлектродных слоях электролита наблюдаются заметные изменения концентраций реагирующих веществ (молекул, ионов), вследствие чего возникает перемещение частиц в направлении убывания их концентрации. Если скорость доставки ионов более медленная, чем скорость электрохимического акта разряда или ионизации, то кинетика электродной реакции в целом определяется концентрационной поляризацией (смещение потенциала электрода под влиянием изменения концентрации электролита при электролизе, вызванное замедленностью доставки ионов к поверхности электрода или соответственно замедленностью отвода их вглубь раствора).

В результате изменения концентраций в приэлектродных слоях возникает диффузия, которая способствует некоторому выравниванию концентраций вещества. Кроме того, процесс электролиза сопровождается самопроизвольным движением электролита под влиянием джоулева тепла и газовыделения на электродах. При этом возникают конвективные потоки жидкости. В еще большей степени процесс конвективной диффузии проявляется при циркуляции или перемешивании электролита (в частности, при МДО быстрое перемешивание происходит в результате турбулентной диффузии, возникающей в перегретом электролите).

Если электролит содержит взвешенные частицы природного фосфата (гл. 2), появляются новые физические и химические стадии (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Схематическое изображение процесса осаждения покрытия из электролита-суспензии с частицами ГА

В общем случае встраивание твердых частиц из электролитасуспензии – сложный процесс, зависящий от многих факторов: концентрации, размеров, заряда, подвижности, скорости перемещения частиц и их природы, состава базового раствора и т.п. [1]. Моделирование массообменных процессов в электролите для этого варианта нанесения покрытий осуществлено в [12, 13]. Рост покрытия в этом случае происходит как за счет осаждения на поверхность частиц различной дисперсности, так и за счет процессов.

Таким образом, после образования барьерного слоя дальнейшее зарождение фаз и рост покрытия связаны со всевозможными физико-химическими процессами как в растущем слое, так и в электролите: с диффузией элементов, поступающих в растущий слой; формированием новых фаз, пористости, диффузией в порах, в объеме различных фаз, по границам раздела; перераспределением элементов между растущим покрытием и основным металлом. Покрытия, не содержащие пор, получить невозможно, что обусловлено природой процесса.

В свою очередь, формирование новых фаз и границ раздела неизбежно связано с изменением свойств, появлением внутренних механических напряжений, которые оказывают влияние на различные физико-химические стадии, сопутствующие росту покрытий. Так что в своем большинстве материал растущего покрытия (твердой фазы) имеет гетерогенное строение, содержит различные фазы, поры, включения, микротрещины и т.п., что приводит к необходимости введения представлений об эффективных свойствах и формальной кинетике роста. Отдельные стадии процесса роста – адсорбция и десорбция, перенос вещества к поверхности из фазы, окружающей растущее покрытие (газа, раствора, плазмы), зарождение и рост отдельных кристаллов – делают проблему роста биоактивных покрытий близкой к проблемам выращивания кристаллов, химико-технологическим процессам сушки, экстрагирования, пропитки, где имеются подвижные границы раздела, наблюдаются эволюция пористости и сложная кинетика формирования внутренней структуры [14–17]. Поэтому при моделировании процесса роста биологически активных покрытий на металлах будем использовать идеи и модели, известные в различных разделах

физики, химии, материаловедения и технологиях получения новых материалов и покрытий.

Включение частиц в процесс роста связано с направленным движением частиц в жидкости под действием электрического поля – электрофорезом и другими электрокинетическими явлениями, на которых основаны методы электрофоретического осаждения покрытий [18].

### 5.2. Кинетическая модель роста покрытия

Рост покрытия практически для любых технологий в простейшем приближении можно представить как гетерогенную реакцию при поступлении основного реагента из раствора, газовой или жидкой фазы, плазмы, что ведет к изменению его толщины.

При реальном протекании гетерогенных реакций в природе или технике наблюдаемая скорость реакции определяется, с одной стороны, истинной химической кинетикой на поверхности, а с другой – скоростью транспорта реагирующих веществ к этой поверхности молекулярной или конвективной (в частности, турбулентной) диффузией, направленным переносом вещества при воздействии внешних полей. Исследование протекания химических процессов в подобных условиях составляет предмет диффузионной кинетики химических реакций.

Принципиально возможны и практически используются три подхода к этому вопросу [19].

Первый из них заключается в точном аналитическом решении дифференциального уравнения диффузии с граничными условиями, которые заключаются в задании кинетики реакции на поверхности. Это будут комбинированные граничные условия вида

$$D\nabla y = W, \tag{5.1}$$

где правая часть отражает поступление или потери вещества в химической реакции. В общем случае скорость реакции W можно выразить формулой

$$W = k y_A^{\nu_A} \cdot y_B^{\nu_B} \cdot \dots, \qquad (5.2)$$

где  $y_A, y_B, ...$  – концентрации веществ A, B..., участвующих в реакции;  $v_A, v_B, ...$  – порядки реакции по концентрациям этих веществ.

Второй метод заключается в полном отказе от аналитического рассмотрения и в применении методов теории подобия не только к процессам переноса, но и к самому химическому процессу.

Третий – это квазистационарный метод, который резко упрощает расчет и позволяет выявить физически существенные предельные случаи. Этот метод применим к тем случаям, когда все участки поверхности можно считать одинаково доступными в диффузионном отношении. Такую поверхность называют равнодоступной.

В этом методе принимают, что условия диффузионного транспорта в первом приближении не зависят от протекания химической реакции на поверхности.

Для описания диффузионного процесса мы можем воспользоваться либо результатами интегрирования уравнения диффузии уже не с комбинированным, а с простым граничным условием, либо результатами обработки экспериментальных данных по диффузии.

В стационарном или квазистационарном состоянии скорость реакции должна быть равна количеству реагирующего вещества, доставляемого к поверхности молекулярной или турбулентной диффузией:

$$J = \beta \left( y - y' \right), \tag{5.3}$$

где y – концентрация реагирующего вещества в объеме; y' – его концентрация у поверхности, где происходит реакция.

Приравнивая количество вещества, расходуемое вследствие реакции на поверхности, и количество вещества, доставляемое к этой поверхности диффузией, получаем

$$\beta(y-y') = f(y'). \tag{5.4}$$

Для любого конкретного вида функции f(y') можно разрешить это уравнение относительно концентрации y' и получить зависимость y' от y.

В самом простейшем случае, когда реакция на поверхности идет по первому порядку, имеем

$$f(y') = k'y'.$$

Тогда уравнение (5.4) примет вид

$$\beta(y-y') = k'y', \qquad (5.5)$$

где  $\beta$  – скорость реакции в диффузионном режиме (коэффициент массообмена); k' – скорость реакции в кинетическом режиме.

Его решением будет

$$y' = \frac{\beta y}{k' + \beta}.$$

Следовательно, для квазистационарной скорости реакции из (5.3) получаем выражение

$$J = \frac{k'\beta}{k'+\beta} y, \qquad (5.6)$$

которым мы далее и воспользуемся.

В квазиравновесных условиях на стадии роста покрытия можно принять, что концентрация элементов на поверхности растущего покрытия равна концентрации этих элементов вблизи поверхности, т.е. контакт между растущим покрытием и средой, в которой он находится, – идеальный. Допустим, что покрытие слагается из двух «элементов» с концентрациями  $y_A$  и  $y_B$  при постоянной температуре  $k' = k_0 = \text{const}$ .

В соответствии с [7] скорость роста покрытия определяет поток вещества:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_0 y_A y_B}{1 + \frac{k_0}{\beta} y_A y_B}$$

Если рост покрытия происходит в «квазистационарном» режиме,  $y_{A}$  ~ const,  $y_{B}$  ~ const, то имеем

$$h(t) = \frac{k_0 y_A y_B}{1 + \frac{k_0}{\beta} y_A y_B} \cdot t , \qquad (5.7)$$

т.е. в самом простом случае толщина покрытия линейно меняется со временем.

Формирование покрытия при микродуговом оксидировании [20] связано с протеканием высокотемпературных химических превращений и происходит не только за счет окисления основного материала, но и за счет переноса в покрытие ультрадисперсной фазы, находящейся в электролите. Диффундирующие в покрытие ионы из базового раствора электролита (или электролита, изменившегося в результате частичного разложения частиц) вступают в химические реакции с материалом частиц и основы.

Из эксперимента [21] установлено, что покрытие состоит из следующих веществ:  $CaTi_4(PO_4)_6$ ,  $Ca_2P_2O_7$ ,  $TiP_2O_7$ ,  $TiO_2$ .

Реакции, по которым предположительно формируются фазы, были описаны в гл. 2. Для простоты расчета запишем некоторые из них:

$$Ti+2H_2O \xrightarrow{k_5} TiO_2+2H_2$$

$$2Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{k_6} Ca_2P_2O_7+3H_2O$$

$$TiO_2+2H_3PO_4 \xrightarrow{k_7} TiP_2O_7+3H_2O$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+4TiO_2 \xrightarrow{k_8} CaTi_4(PO_4)_6+9CaO+H_2O$$

## 5.3. Причины возникновения напряжений в растущем покрытии и их оценка на основе кинетической модели

#### 5.3.1. Механические напряжения в растущем покрытии

Механические напряжения появляются в растущем покрытии в самой начальной стадии его роста и связаны с разными физическими причинами. Первые напряжения возникают при образовании оксидного слоя и связаны не только с различием свойств металла и оксида, но и с неоднородным появлением островков новых фаз и диффузией элементов из электролита в подложку. Это так называемые фазовые, химические и диффузионные напряжения. Причиной механических напряжений будет и постоянно меняющийся состав вследствие диффузии и химических реакций. Конечно, материалы покрытия и подложки обладают сложной структурой, состоят из различных фаз, содержат включения, поры и другие элементы структуры. Невозможно построить строгую теорию, которая позволила бы учесть в оценке напряжений всевозможные факторы. Тем не менее качественные особенности процесса формирования полей напряжений и деформаций, а также их зависимости от условий роста покрытий можно изучить на основе достаточно простых моделей. Подобные методы использованы и в работе [22].

Формирование полей остаточных напряжений и возможное разрушение в процессе роста делают эти задачи близкими к задачам механики деформируемого твердого тела, в том числе к задачам теории наращиваемых тел [23, 24]. С растущими телами мы встречаемся при изучении различных технологических и природных процессов типа намотки, напыления, осаждения, намораживания, при выращивании кристаллов, фазовых превращениях в твердых телах и т.п. При исследовании такого рода процессов важно учитывать не только особенности постепенного притока нового вещества к поверхности тела, но и сопутствующие физикохимические явления. Возникающие при этом механические напряжения имеют динамический характер. Аналогия между термическими и концентрационными напряжениями использована при анализе процессов роста зародышей новых фаз [25], образовании и распаде растворов [26, 27], моделировании мартенситных превращений [28, 29], в задачах реакционной диффузии [30] и др.

### 5.3.2. Задача о механическом равновесии образца с покрытием

Предположим, что образец, на поверхности которого растет покрытие, имеет форму плоской пластины (рис. 5.2). Толщина покрытия в процессе нанесения меняется от 0 до h(t), так что суммарная толщина пластины есть 2[H+h(t)],  $h(t) \ll H$ .



Рис. 5.2. Иллюстрация к формулировке задачи о механическом равновесии

Пластина свободна от действий внешних механических сил, поэтому в направлении оси *Ох* напряжения нулевые:

$$\sigma_{xx} = 0. \tag{5.8}$$

Полагаем также, что покрытие наносится равномерно на всю поверхность образца  $x = \pm H$ , так что все компоненты тензоров напряжений и деформаций зависят только от одной координаты. В этих условиях [31]:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{zy} = 0, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma(x),$$
  

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_1(x), \quad \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_2(x).$$
(5.9)

(Фактически на рис. 5.2 представлена только 1/8 часть образца).

Полагаем, что в условиях экспериментальных исследований температура плавления металлической подложки не достигается, вследствие быстрого перемешивания электролита и высокой теплопроводности металла температура быстро выравнивается. Поэтому процесс можно считать изотермическим, а возникающие в процессе внутренние напряжения – упругими, что позволяет использовать идеи теории массоупругости [30, 32].

В рамках этой теории соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформаций имеют вид

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \left[\lambda\varepsilon_{kk} - Kw\right], \tag{5.10}$$

где 
$$w = 3\sum_{k=1}^{n} \alpha_{k} (y_{k} - y_{k0}); \lambda, \mu$$
 – коэффициенты Ламе;  $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$  –

изометрический модуль всестороннего сжатия;  $y_k$  – массовые концентрации компонентов, из которых «слагается» покрытие,  $y_{k0}$  – их значения в начальный момент времени (в недеформированном состоянии);  $\alpha_k$  – коэффициенты концентрационного расширения;  $\delta_{ii}$  – символ Кронекера:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

Коэффициенты концентрационного расширения для элементов можно определить по формуле [33]:

$$\alpha_{i} = \frac{1}{3} \cdot \frac{V_{i}}{\sum_{i=1}^{n} V_{i}},$$
(5.11)

где  $V_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3$  – атомный объем;  $r_i$  – атомный радиус *i*-го компонента. Для химических соединений в (5.11) входят мольные объемы, которые определяем по формуле  $V_i = \frac{M_i}{\rho_i N_A}$ , где  $M_i$  – молярная масса вещества *i*-го соединения;  $\rho_i$  – плотность *i*-го соединения;  $N_A$  – число Авогадро.

Если покрытие растет из двух «элементов», то

$$w = 3(\alpha_A y_A + \alpha_B y_B) = 3(\alpha_A - \alpha_B) y_A (1 - y_B), \qquad (5.12)$$

где разность  $\alpha_A - \alpha_B$  отражает различие объемов (мольных, атомных) «элементов» *A* и *B*.

Из (5.8)-(5.10) находим:

$$\varepsilon_1 = \frac{w}{3} - \frac{\lambda}{3K\mu}\sigma, \quad \varepsilon_2 = \frac{\lambda + 2\mu}{3K \cdot 2\mu}\sigma + \frac{w}{3}.$$
 (5.13)

Далее нам потребуются условия совместности деформаций. В рассматриваемой ситуации остаются лишь два эквивалентных уравнения

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_2}{\partial x^2} = 0$$
, где  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$ . (5.14)

Подставляя в (5.14) второе уравнение (5.13), найдем

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{w}{3} + \frac{\lambda + 2\mu}{3K \cdot 2\mu} \sigma \right] = 0.$$
 (5.15)

Общее решение (5.15) имеет вид
$$\sigma = \frac{3K \cdot 2\mu}{\lambda + 2\mu} \left[ w + C_1 x + C_2 \right] = F(x) \left[ w(x) + C_1 x + C_2 \right], \quad (5.16)$$

где C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> – «постоянные» интегрирования,

$$F(x) = \begin{bmatrix} F_s = \frac{E_s}{1 - v_s}, & 0 \le x \le H, \\ F_c = \frac{E_c}{1 - v_c}, & H < x \le H + h(t), \end{bmatrix}$$

где  $E_s$ ,  $v_s$  и  $E_c$ ,  $v_c$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона подложки (индекс *S*) и покрытия (индекс *C*), связанные с коэффициентами Ламе известными соотношениями

$$E_k = \mu_k \frac{3\lambda_k + 2\mu_k}{\lambda_k + \mu_k}, \ \mathbf{v}_k = \frac{\lambda_k}{2(\lambda_k + \mu_k)}, \ k = S, C.$$

В общем случае F зависит от текущего состава,  $F_C = F_C(y_k)$ .

Для нахождения постоянных интегрирования, как и в [30, 31], используем интегральные условия равновесия

$$\int_{0}^{H+h(t)} \sigma(x,t) dx = 0; \quad \int_{0}^{H+h(t)} \sigma(x,t) x dx = 0.$$
 (5.17)

Подставляя (5.16) в интегральные условия (5.17), найдем систему уравнений для определения «постоянных» интегрирования  $C_1(t)$  и  $C_2(t)$ ):

$$C_1 A + C_2 B + f_1(t) = 0,$$
  

$$C_1 G + C_2 A + f_2(t) = 0,$$
(5.18)

где

$$f_{1}(t) = \int_{0}^{H+h(t)} Fw(x,t) dx, \quad f_{2}(t) = \int_{0}^{H+h(t)} Fw(x,t) x dx,$$
  
$$A = \int_{0}^{H+h(t)} Fx dx, \quad B = \int_{0}^{H+h(t)} F dx, \quad G = \int_{0}^{H+h(t)} Fx^{2} dx. \quad (5.19)$$

Решение системы уравнений (5.18) имеет вид

$$C_{1} = -\frac{f_{2}(t)B - f_{1}(t)A}{GB - A^{2}}; \quad C_{2} = \frac{f_{2}(t)A - f_{1}(t)G}{GB - A^{2}}.$$
 (5.20)

Несложно получить из (5.13) оставшиеся величины.

Таким образом, зная, как меняется состав покрытия и подложки, можем оценить напряжения и деформации, сопровождающие рост покрытия.

#### 5.3.3. Динамика изменения средних напряжений в растущем покрытии

В простейшем приближении можем пренебречь зависимостью свойств от состава. Кроме того, в кинетической модели роста покрытия распределения концентраций в системе нам неизвестны. Тем не менее, используя решение задачи о равновесии, мы можем, учитывая особенности кинетической модели, оценить средние механические напряжения и исследовать их эволюцию во времени для различных режимов роста.

В простейшем приближении из (5.19) имеем:

$$f_{1}(t) \approx F_{C} \int_{H}^{H+h(t)} w(x,t) dx, \quad f_{2}(t) \approx F_{C} \int_{H}^{H+h(t)} w(x,t) x dx,$$

$$A = \int_{0}^{H} F_{S} x dx + \int_{H}^{H+h(t)} F_{C} x dx \approx \tilde{F}_{S} \frac{H^{2}}{2} + \tilde{F}_{C} \left[ \frac{(H+h(t))^{2}}{2} - \frac{H^{2}}{2} \right],$$

$$B = \int_{0}^{H+h(t)} F dx \approx \tilde{F}_{S} H + \tilde{F}_{C} h(t),$$

$$G = \int_{0}^{H} F_{S} x^{2} dx + \int_{H}^{H+h(t)} F_{C} x^{2} dx \approx \tilde{F}_{S} \frac{H^{3}}{3} + \tilde{F}_{C} \left[ \frac{(H+h(t))^{3}}{3} - \frac{H^{3}}{3} \right].$$

Черта над  $\tilde{F}_s$  и  $\tilde{F}_c$  означает «средние свойства» подложки (индекс 1) и растущего покрытия (индекс 2).

Средние «макроскопические» напряжения, в соответствии с (5.17), – нулевые. Отдельно для подложки и в покрытии имеем

$$\tilde{\sigma}_{S}(t) \approx \frac{1}{H} \int_{0}^{H} F_{1}(C_{1}x + C_{2}) dx,$$
  
$$\tilde{\sigma}_{C}(t) \approx \frac{1}{h(t)} \int_{H}^{H+h(t)} F_{2}(w_{C} + C_{1}x + C_{2}) dx$$

или

$$\tilde{\sigma}_{S}(t) = F_{S}\left(C_{1}\frac{H}{2}+C_{2}\right),$$

$$\tilde{\sigma}_{C}(t) = F_{C}\left(\tilde{w}_{C}+C_{2}\right)+F_{C}C_{1}\left[H+\frac{h(t)}{2}\right].$$
(5.21)

Для качественного анализа динамики изменения напряжений в рамках простейшей кинетической модели роста перейдем к безразмерным переменным:

$$S = \frac{\sigma}{\sigma_*}, \ \xi = \frac{x}{H}, \ \tau = \frac{t}{t_*}, \ \Delta(\tau) = \frac{h(t)}{H}, \tag{5.22}$$

где  $\sigma_* = F_s$ ;  $t_*$  – масштаб времени. Учтем (5.12) и

$$y_A y_B = y_B \left( 1 - y_B \right).$$

Примем, что *t*<sub>\*</sub> – время наблюдения на «квазистационарной» стадии.

В результате нужные нам уравнения приобретут вид

$$S_{S} = \frac{C_{1}}{2} + \overline{C}_{2},$$

$$S_{C} = \varepsilon \left[ \left( 3\alpha y_{B} + \overline{C}_{2} \right) + \overline{C}_{1} \left( 1 + \frac{\Delta(\tau)}{2} \right) \right],$$
(5.23)

$$\Delta(\tau) = \frac{y_A y_B}{1 + \gamma y_A y_B} \kappa \tau,$$

где

$$\overline{f}_{1}(\tau) = 3\alpha y_{B}\Delta(\tau), \quad \overline{f}_{1}(\tau) = 3\alpha y_{B}\left[\frac{\left(1+\Delta(\tau)\right)^{2}}{2} - \frac{1}{2}\right],$$
$$\overline{A} = \frac{1}{2} + \varepsilon \left[\frac{\left(1+\Delta(\tau)\right)^{2}}{2} - \frac{1}{2}\right],$$
$$\overline{B} = 1 + \varepsilon \Delta(\tau), \quad \overline{G} = \frac{1}{3} + \varepsilon \left[\frac{\left(1+\Delta(\tau)\right)^{3}}{3} - \frac{1}{3}\right],$$
$$\overline{C}_{1} = -\frac{\overline{f}_{2}(\tau)\overline{B} - \overline{f}_{1}(\tau)\overline{A}}{\overline{G}\overline{B} - \overline{A}^{2}}\varepsilon, \quad \overline{C}_{2} = \frac{\overline{f}_{2}(\tau)\overline{A} - \overline{f}_{1}(\tau)\overline{G}}{\overline{G}\overline{B} - \overline{A}^{2}}\varepsilon,$$

где  $\varepsilon = \frac{F_C}{F_S}$  – безразмерный параметр, фактически равный отношению упругих модулей покрытия и основного образца;  $\kappa = k_0 t_* / H$  –

безразмерная константа скорости реакции;  $\gamma = k_0/\beta$  – безразмерный параметр, отражающий тип реакции или кинетического закона роста покрытия.

Таким образом, в простейшей кинетической модели напряжения в системе зависят от четырех параметров  $S = S(\varepsilon, \gamma, \alpha, \kappa)$ .

Для качественных оценок примем, что на квазистационарной стадии у поверхности «установились» значения концентраций  $y_A = 0,3$ ;  $y_B = 0,7$  (в принципе, их значения могут быть найдены из решения внешней диффузионной задачи [12, 13]). В силу выбранного масштаба времени кривые  $S_C(\tau)$  проанализированы в интервале  $\tau < 1$ .

Рис. 5.3 и 5.4 показывают, что величина и знак напряжений зависят от соотношения атомных размеров веществ (элементов), слагающих покрытие, независимо от того, растет оно в кинетиче-

ском режиме (рис. 5.3) или в диффузионном (рис. 5.4). В первом случае  $\gamma = 10^{-2}$ , и характер роста покрытия зависит от скорости реакции на границе. Во втором случае  $\gamma = 100$ , и скорость роста покрытия определяют процессы переноса во внешней области (в растворе электролита). Варьирование константы скорости реакции можно связать с температурой квазистационарного режима: чем выше температура, тем больше к. С увеличением к характер роста напряжений меняется. При малом значении константы скорости реакции напряжения, как и покрытие, растут линейно (рис. 5.3, 5.4, *a*). Если реакция идет в кинетическом режиме (рис. 5.3,  $\delta$ ), то при большом значении к стадия линейного роста напряжений быстро сменяется «квазистационарной» стадией, когда рост напряжений практически прекращается.



Рис. 5.3. Изменение средних напряжений в покрытии со временем при разных соотношениях коэффициентов концентрационного расширения и разных значениях константы скорости реакции; ε = 1,2; γ = 0,01; *a* – κ = 0,1; *δ* – κ = 100

Варьирование константы скорости реакции можно связать с температурой квазистационарного режима: чем выше температура, тем больше к. С увеличением к характер роста напряжений меняется. При малом значении константы скорости реакции напряжения, как и покрытие, растут линейно (рис. 5.3, 5.4, *a*). Если реакция идет в кинетическом режиме (рис. 5.3,  $\delta$ ), то при большом

значении к стадия линейного роста напряжений быстро сменяется «квазистационарной» стадией, когда рост напряжений практически прекращается.



Рис. 5.4. Изменение средних напряжений в покрытии со временем при разных соотношениях коэффициентов концентрационного расширения и разных значениях константы скорости реакции; ε = 1,2; γ = 100; *a* – κ = 0,1; *δ* – κ = 100



Рис. 5.5. Изменение средних напряжений в покрытии со временем при разном соотношении механических свойств покрытия и подложки и разных значениях константы скорости реакции; γ = 0,01; α = 0,1; α - κ = 0,1; б - κ = 10; ε - κ = 100



Рис. 5.6. Изменение средних напряжений в покрытии со временем при разных законах роста покрытия:  $\alpha = 0,1; \epsilon = 1,2; \gamma = 0,01; 1 - \Delta \sim \tau^{2/3};$  $2 - \Delta \sim \tau; 3 - \Delta \sim \tau^{3/2}; \kappa = 100$ 

Интересно отметить, что чем более отличаются по механическим свойствам материалы растущего покрытия и подложки, тем выше напряжения. Уменьшить их можно, например, за счет уменьшения скорости реакции к (что равносильно уменьшению рабочей температуры квазистационарной стадии) – рис. 5.5 – или за счет создания условий для перехода к диффузионному режиму превращения. Изменение соотношения между механическими свойствами покрытия и подложки от  $\varepsilon > 1$  к  $\varepsilon < 1$  приводит к накоплению в покрытии сжимающих напряжений (кривые с  $\varepsilon = 0,5$  и  $\varepsilon = 0,8$  на рис. 5.5).

Рис. 5.3–5.6 представлены для линейного закона роста покрытия, полученного на основе простейшей модели гетерогенной реакции.

В реальной ситуации кинетика роста покрытия может быть намного сложнее, что приведет к отклонению от линейного закона, и это можно увидеть даже в рамках данной модели. Полагая, например, что  $\Delta \sim \tau^{2/3}$  и  $\Delta \sim \tau^{3/2}$ , получим изменение качественного хода кривых  $S(\tau)$  (рис. 5.6). Оказалось, что при любом наборе параметров изменение закона роста покрытия сказывается на динамике накопления механических напряжений, но не влияет на величину напряжений в конечном состоянии, т.е. в конце процесса наблюдения. Этот любопытный результат может быть использован при построении более полных моделей роста покрытий в условиях различных технологий.

# 5.4. Модель роста покрытия с подвижной границей раздела фаз

#### 5.4.1. Задачи с подвижными границами

Для того чтобы исследовать характер распределения элементов и фаз и постепенный приток вещества к образцу, требуется сформулировать задачу более строго, т.е. с подвижной границей.

В целом задачи с подвижными границами можно разделить на два класса. В первых задачах скорость перемещения границы заранее известна (задана из каких-либо соображений). В задачах второго типа скорость перемещения границы заранее неизвестна и должна быть определена в ходе решения. Задачи второго типа встречаются в задачах с фазовыми переходами и реакционной диффузии. Первой задачей такого типа была задача о таянии льдов, сформулированная Стефаном [34]. На границе раздела фаз (льда и воды) задана температура фазового перехода и имеется разрыв в потоке тепла, связанный с выделением или поглощением тепла при фазовом переходе. Диффузионная задача о насыщении материала легирующим элементом из газовой фазы или раствора с образованием новой твердой фазы является аналогом задачи Стефана [30]. В принципе, начальная стадия роста покрытия «внутрь» обрабатываемого образца (рост оксидного слоя) может быть рассмотрена в этом же приближении [17].

# 5.4.2. Модель роста покрытия в условиях микродугового оксидирования

Быстрое установление квазистационарного режима роста покрытия и квазистационарного распределения концентраций элементов в электролите [12, 13] позволяют считать скорость роста покрытия величиной, зависящей от напряженности электрического поля и частоты, а в рамках кинетической модели роста – заданной функцией времени и состава дисперсной фазы, находящейся в жидкости. Концентрации элементов у поверхности растущего покрытия – также заданные величины, следующие из решения внешней задачи или данных эксперимента. При этих условиях задачу о росте покрытия можно сформулировать как задачу с подвижной границей раздела фаз (растущего покрытия и электролита), скорость перемещения которой задается явно и считается известной из эксперимента [35]. При построении модели полагаем, что кальцийфосфатное покрытие формируется на титановом или циркониевом имплантате микродуговым методом (гл. 2). Элементы и ионы из жидкой фазы поступают в покрытие за счет диффузии.

С учетом сделанных предположений математическая постановка задачи о росте покрытия включает уравнения диффузии для области 1 (имплантат) и области 2 меняющегося размера (покрытия):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \ 0 < x < H ,$$
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC , \ H < x < H + h(t)$$

с граничными и начальными условиями

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \ x = 0,$$

$$D\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{-} = D_C \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{+}, \ g(C)\Big|_{-} = g(C)\Big|_{+}; \ x = H,$$

$$C = C_e, \ x = H + h(t),$$

$$C = 0 \text{ при } 0 < x < H, \ h = 0, \ t = 0,$$

где C – массовая концентрация вещества; D – эффективный коэффициент диффузии в области 1;  $D_C$  – эффективный коэффициент диффузии в покрытии;  $C_e$  – концентрация диффундирующего вещества (например, ионов Ca) в жидкой фазе вблизи покрытия, зависящая от параметров электромагнитного поля и состава электролита; g(C) – химический потенциал элемента в фазах подложки и покрытия. При условии, что активность элемента в фазах одинакова, заменим равенство потенциалов на границе равенством концентраций.

Так как процесс подвода строительного материала к растущему покрытию имеет диффузионную природу, можем записать:

$$h(t) = a\sqrt{D_p t} , \qquad (5.24)$$

где  $D_p$  – коэффициент турбулентного перемешивания дисперсной фазы в электролите; *а* – экспериментально определяемая безразмерная константа, зависящая от характеристик электромагнитного поля.

С целью проведения подробного параметрического исследования в задаче перейдем к безразмерным переменным ξ, Δ, τ (5.22).

В результате задача диффузии примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} &= Fk \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}; \ 0 < \xi < 1, \\ \frac{\partial C}{\partial \tau} &= Fk \cdot \overline{D} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} - \overline{k}C; \ 1 < \xi < 1 + \Delta(\tau), \\ \frac{\partial C}{\partial \xi} &= 0; \ \xi = 0, \\ \frac{\partial C}{\partial \xi} &|_{_{+}} = \overline{D} \frac{\partial C}{\partial \xi} &|_{_{+}}; \ C &|_{_{-}} = C &|_{_{+}}; \ \xi = 1, \\ C &= C_e; \ \xi = 1 + \Delta(\tau), \ \Delta(\tau) = b\sqrt{\tau}, \\ \tau &= 0: \ C = 0, \ 0 \le \xi \le 1, \ \Delta = 0. \end{aligned}$$

В задаче имеем следующие безразмерные параметры:

$$Fk = \frac{Dt_*}{H^2}, \ \overline{D} = \frac{D_C}{D}, \ b = t_*a\sqrt{D_p}, \ \overline{k} = t_*k.$$

Алгоритм численного решения задачи описан в [36].

В результате решения получаем распределение концентрации диффундирующих ионов в последовательные моменты времени при варьировании параметров модели.

Пример распределения ионов в покрытии и прилегающей к нему области основы для  $\overline{k} = 0$  показан на рис. 5.8. Результаты здесь и далее представлены в физических переменных.

Вертикальной пунктирной линией на этом и последующих рисунках показана граница раздела между подложкой и покрытием, а штрихпунктирной линией – положение границы в последовательные моменты времени, которая и соответствует внешней границе растущего покрытия.



Рис. 5.8. Распределение концентрации ионов в различные моменты времени: I - t = 400; 2 - t = 600; 3 - t = 700;  $4 - t = 1\ 200\ c;\ b = 0,1,\ k = 0,\ \overline{D} = 10$ 

Если диффузант вступает в химическую реакцию с материалом осаждаемых частиц, то его содержание в чистом виде, конечно, уменьшается.

Если активности компонента различны в покрытии и основном материале, то появляется разрыв в концентрациях на границе

 $\xi = 1$ .

#### 5.4.3. Распределение механических напряжений в окрестности границы раздела «подложка – растущее покрытие»

Механические напряжения в имплантате и растущем покрытии оценим при тех же, что и выше, предположениях. В отличие от §§ 5.3.3, здесь концентрация элемента и, следовательно, напряжения и деформации – функции не только координаты, но и времени. В расчетах используем решения (5.13), (5.16), (5.19), где  $w = 3(\alpha - \alpha_c)C$  и  $w = 3(\alpha - \alpha_s)C$  в покрытии и основе соответ-

ственно. Результаты представлены в размерных переменных. В расчетах использованы следующие параметры.

Используя данные [37] и таблицу Менделеева, из (5.11) находим:

$$r(\text{Ti}) = 2 \cdot 10^{-10}$$
 m,  $r(\text{Ca}) = 2,23 \cdot 10^{-10}$  m,  $r(\text{Zr}) = 2,16 \cdot 10^{-10}$  m,  
 $V(\text{Ti}) = 33,49 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  $V(\text{Ca}) = 46,43 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  
 $V(\Gamma\text{A}) = 5,5 \cdot 10^{-28}$  m<sup>3</sup>.

Безразмерный параметр є найдем, используя литературные данные [37–39]:  $E_s(\text{Ti}) = 11 \cdot 10^{10} \,\text{Пa}$ ;  $v_s(\text{Ti}) = 0.32$ ;  $E_s(\text{Zr}) = 9.7 \cdot 10^{10} \,\text{Пa}$ ;  $v_s(\text{Zr}) = 0.28$ ;  $E_c = 1 \cdot 10^{10} \,\text{Пa}$ ;  $v_c = 0.25$ .

Следовательно, если подложка изготовлена из титана –  $\alpha(Ca) = 0,15$ ,  $\alpha_s(Ti) = 0,113$ ,  $\alpha_c(\Gamma A) = 0,064$ ,  $\varepsilon = 0,08$ , g = 0,43, если из циркония –  $\alpha(Ca) = 0,121$ ;  $\alpha_s(Zr) = 0,163$ ;  $\alpha_c(\Gamma A) = 0,05$ ;  $\varepsilon = 0,103$ ; g = -0,59.

Параметры диффузионной задачи  $D_s$ , D, k и b варьировали.

Распределения напряжений (рис. 5.9, а, б) и деформаций (рис. 5.9, в, г) в покрытии и подложке, изготовленной из титана (рис. 5.9, а, в) и циркония (рис. 5.9, б, г), в последовательные моменты времени характеризуют как динамику процесса, так и конечный результат. И в том и в другом случаях напряжения в подложке из растягивающих переходят в сжимающие. В покрытии всегда имеем растягивающие напряжения. Анализ различий в величинах напряжений позволяет рекомендовать для практического использования имплантаты из титана с кальцийфосфатным покрытием. Из рис. 5.9 следует, что напряжения и деформации с течением времени увеличиваются как в покрытии, так и в подложке. Так, при x = 0.52 мм в моменты времени l - t = 400; 2 - t = 600; 3 - tt = 700; 4 - t = 1 200 с имеем напряжения в случае подложки из титана  $1 - \sigma = 1,65$ ;  $2 - \sigma = 1,96$ ;  $3 - \sigma = 2,05$ ;  $4 - \sigma = 2,6$  ГПа, а в случае подложки из циркония –  $1 - \sigma = 1,38$ ;  $2 - \sigma = 1,63$ ;  $3 - \sigma = 1,7$ ;  $4 - \sigma = 2,16$  ГПа. Напряжения в подложке и покрытии зависят от

всех физических параметров, как и в более простом варианте модели [40].



Рис. 5.9. Распределение вдоль координаты напряжений (*a*, *б*) и деформаций (*b*, *c*) в системе в случае подложки, изготовленной из титана (*a*, *b*) и циркония (*б*, *c*), в последовательные моменты времени, с: *1* – 400; *2* – 600;

 $3-700; 4-1200; b=0,1; k=0, \overline{D}=10$ 

Средние напряжения и средние деформации, определяемые по формулам

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{H} \int_{0}^{H} \sigma(x,t) dx , \ \langle \varepsilon_{2} \rangle = \frac{1}{H} \int_{0}^{H} \varepsilon(x,t) dx ,$$

в подложке из титана (сплошные линии) и подложке из циркония (пунктирные линии) в моменты времени t = 700 с (линии l) и  $t = 1\ 200$  с (линии 2) представлены на рис. 5.10 для различных значений отношения коэффициента диффузии в растущем покрытии к коэффициенту диффузии в подложке.



Рис. 5.10. Зависимость средних напряжений (*a*) и средних деформаций (б) в подложках из титана (сплошные линии) и циркония (пунктирные линии) в моменты времени 700 (*1*) и 1 200 (*2*) от отношения коэффициента диффузии в покрытии к коэффициенту диффузии в подложке

Видно, что с увеличением коэффициента диффузии в подложке напряжения увеличиваются в любом случае. При увеличении параметра *b*, характеризующего скорость роста покрытия, средние напряжения для подложки из титана и подложки из циркония уменьшаются (рис. 5.11).

На динамику изменения напряжений влияют и кинетические параметры реакции. Исследования показали, что с увеличением константы скорости реакции напряжения увеличиваются в случае подложки на основе титана и в случае подложки на основе циркония, что следовало и из анализа более простого варианта модели.

Заметим, что, сравнивая толщину покрытия, полученную за конкретное время в эксперименте, с расчетом, можем оценить неизвестный параметр *a*. Нужные данные имеются в [41] для различных значений напряжения (или разности потенциалов). Это позволяет построить зависимость a(U). На рис. 5.11 кривая соответствует формуле

$$a = \frac{b}{t_* \sqrt{D_p}} = \frac{0,01 \cdot U - 1,3}{\sqrt{D_p}}.$$
 (5.25)



Рис. 5.11. Зависимость средних напряжений (*a*) и средних деформаций (б) в подложках из титана (сплошные линии) и циркония (пунктирные линии) в моменты времени *t* = 700 с (линии *l*) и *t* = 1 200 с (линии *2*) от скорости роста покрытия



Рис. 5.12. Зависимость комплекса  $a\sqrt{D_p}$  от величины напряжения. Точки соответствуют данным работы [41]

Теперь, используя (5.25), можем непосредственно оценить толщину покрытия к заданному моменту времени при варьировании U и других параметров, что представляет непосредственный интерес для технологии. Так, к моменту времени t = 5 мин для U = 200, 250, 300 В будем иметь покрытие толщины  $h_1 = 0,4$ ;  $h_2 = 0,7$ ;  $h_3 = 0,95$  мм соответственно.

# 5.5. Разложение частиц природного фосфата в растворе электролита

При осаждении покрытий на имплантаты в условиях микродугового оксидирования наблюдаются разнообразные физикохимические явления, которые определяют структуру, фазовый состав и свойства покрытий. Среди них: диффузия, физикохимические превращения (рост фаз) в покрытии, электродные реакции, нагрев частиц и перемешивание суспензии, вызванные локальными градиентами температуры и состава, массообмен между фазами, деформирование и разрушение твердых фаз (частиц гидроксилапатита и растущего покрытия) и т.п. Если описанию электродных реакций в литературе уделяется достаточно внимания, то кинетические явления в твердых фазах остаются малоизученными хотя бы потому, что непосредственное наблюдение за ними практически невозможно. Изучение этих явлений позволяет объяснять многие наблюдаемые закономерности. Частицы природного фосфата, распределенные в электролите, который используется при нанесении кальцийфосфатного покрытия, выполняют достаточно сложные функции. С одной стороны, нагреваясь под действием поля высокой частоты, частицы способствуют нагреву и перемешиванию в объеме электролита. Это ведет к образованию в нем однородной концентрации ионов. С другой стороны, существенное повышение температуры частиц приводит к разложению природного фосфата и пополнению электролита ионами кальция. Более того, частицы непосредственно расходуются на строительство покрытия, причем в этом процессе, по-видимому, участвуют и

мелкие фракции частиц, которые получаются в результате разрушения частиц, взвешенных в электролите, под действием поля.

## 5.5.1. Модель разложения частицы природного фосфата в электромагнитном поле

В экспериментальных исследованиях [42] замечено, что среди структурных элементов (частиц), из которых состоит покрытие, имеется значительная доля тех, чей размер меньше, чем размер частиц, взвешенных в электролите. Причин этому может быть несколько, среди них частичное разложение ГА и его разрушение. Эти явления взаимосвязаны.

Так как ГА – диэлектрик, то его разложение в электрическом поле возможно в результате нагрева, причина которого кроется в двух основных физических явлениях – джоулев нагрев и нагрев вследствие диэлектрических потерь. По-видимому, возможны и другие механизмы, связанные с фазовыми переходами.

В соответствии с литературными данными [43], реакция разложения природного фосфата может быть описана суммарной реакционной схемой

 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \xrightarrow{K} 10Ca^{2+} + 6(PO_4)^{3-} + 2OH^-$  (5.26)

Образующиеся ионы пополняют жидкую фазу электролита наряду с твердыми частицами, непосредственно идущими на строительство покрытия, попадают в него посредством диффузии. Диффузией же, как наиболее медленной стадией, определяется макроскопическая скорость химического процесса. До завершающей стадии разложение в таких условиях не доходит. Частично разложившиеся частицы, которые затем оказываются в покрытии, представляют собой обедненный кальцием ГА. Поэтому из всех возможных диффузантов в модели выбираем ионы кальция.

Механизм физико-химических процессов, протекающих при этом между частицами и раствором, недостаточно ясен. Поэтому в

простейшей модели массообмен между разлагающейся частицей и раствором опишем по аналогии с законом теплообмена Ньютона.

Так как частица – диэлектрик, то можно предположить, что под действием электромагнитного поля она нагревается до высокой температуры. Источник тепла в частице представим в виде

$$W = k_T E^2 f , \qquad (5.27)$$

где E – напряженность электрического поля; f – частота;  $k_T$  – коэффициент поглощения (включающий тангенс угла потерь и диэлектрическую проницаемость).

Химическую реакцию разложения природного фосфата (5.26) опишем простой суммарной схемой

$$A_s \to B_s + C, \tag{5.28}$$

где  $B_s$  – твердый продукт реакции разложения (очевидно, пористый), а C – «ионы» или иные подвижные продукты разложения, затем поступающие в жидкую фазу (например, ионы кальция).

В этом случае уравнение теплопроводности для частицы имеет вид

$$\rho_{s}C_{\gamma}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^{2}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^{2}\lambda_{Ts}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + Q\varphi + W, \qquad (5.29)$$

где T – температура; t – время; r – пространственная координата;  $\lambda_{Ts}$  – коэффициент теплопроводности частицы;  $\rho_s, C_{\gamma}$  – плотность и теплоемкость при постоянном объеме;  $\phi$  и Q – скорость и тепловыделение для суммарной реакции (5.26); W – внешний источник тепла (5.27).

Уравнение диффузии для подвижного продукта реакции имеет вид

$$\rho_s \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \rho_s \frac{\partial y}{\partial r} \right) + \nu_C \varphi , \qquad (5.30)$$

где  $D_s$  — эффективный коэффициент диффузии подвижного продукта в пористой частице; y — степень превращения. Скорость реакции разложения опишем законом

$$\varphi = k_0 \left( 1 - y \right) \exp\left( -\frac{E_R}{RT} \right), \qquad (5.31)$$

где  $k_0$  – предэкспонент;  $E_R$  – энергия активации химической реакции; R – универсальная газовая постоянная. Зависимостью эффективного коэффициента диффузии от температуры в первом приближении пренебрегаем.

В простейшем варианте модели взаимодействие частицы с окружающей жидкой фазой учтем в граничных условиях:

$$r = R_0: -D_s \frac{\partial y}{\partial r} = \alpha_m \left( y - y_L \right); -\lambda_s \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_h \left( T - T_L \right), \qquad (5.32)$$

где  $R_0$  – радиус частицы; индекс L относится к величинам в жидкой фазе; коэффициенты  $\alpha_m$  и  $\alpha_h$  описывают массо- и теплообмен частицы с жидкостью.

В центре частицы имеют место условия симметрии:

$$r = 0: \frac{\partial y_C}{\partial r} = 0, \ \frac{\partial T}{\partial r} = 0.$$
 (5.33)

В начальный момент времени t = 0:

$$T = T_0; \quad y = 0.$$
 (5.34)

Очевидно, что если химическая реакция не сопровождается выделением или поглощением тепла и теплообмен частицы с окружающей средой отсутствует, то вследствие поглощения энергии от источника, распределенного однородно, происходит однородный прогрев частицы (рис. 5.13, *a*).



Рис. 5.13. Распределение температуры по частице для  $\alpha_h = 0$  (*a*) и  $\alpha_h = 0,1$  (*б*) без химической реакции (Q = 0,  $\alpha = 0$ ,  $k_0 = 0$ ) и массообмена ( $\alpha_M = 0$ ) в моменты времени:  $1 - t = 3,5 \cdot 10^{-4}$  с;  $2 - t = 4 \cdot 10^{-4}$  с;  $3 - t = 4,5 \cdot 10^{-4}$  с;  $4 - t = 5 \cdot 10^{-4}$  с; 5 - t = 0,1 с;  $T_L = T_0 = 300$  K; W = 250 Дж/мм<sup>3</sup>/с

Температура частицы линейно растет со временем тем быстрее, чем выше мощность источника. Так как нагрев однородный, то найти температуру частицы (которая не будет зависеть от ее радиуса), не обменивающейся теплом с окружающей средой, можно из решения элементарной задачи

$$\rho_s C_{\gamma} \frac{dT}{dt} = W, \quad T(0) = T_0,$$

которая получается интегрированием по радиусу задачи исходной с учетом описанных упрощений. Решение имеет вид

$$T = T_0 + \frac{W}{C_{\gamma} \rho_s} t \,. \tag{5.35}$$

Если имеются потери тепла с поверхности частицы, то распределение температуры изменяется. Во-первых, в центре частица прогревается больше. Во-вторых, вследствие наличия постоянных потерь тепла в частице быстро устанавливается распределение температуры. Максимальное значение температуры наблюдается в центре частицы и зависит от соотношения параметров  $\alpha_{b}$  и W. Стационарное или почти стационарное распределение температуры следует из решения задачи

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \lambda_{T_s} \frac{dT}{dr} \right) + W = 0 ,$$
  
$$r = 0 : \frac{dT}{dr} = 0 ,$$
  
$$r = R_0 : -\lambda_{T_s} \frac{dT}{dr} = \alpha_h \left( T - T_L \right)$$

и имеет вид

$$T = T_L + \frac{1}{3} \frac{W}{\alpha_h} R_0 + \frac{1}{6} \frac{W}{\lambda_{Ts}} \Big[ R_0^2 - r^2 \Big].$$
 (5.36)

Из рис. 5.13, б видно, что когда есть теплообмен, распределение температуры по частице становится неоднородным, в центре частицы температура больше, чем на внешней границе, вследствие отвода тепла в окружающую жидкость.

При подключении химической реакции (которая является эндотермической) на начальной стадии возможно как немонотонное распределение температуры, так и немонотонное распределение концентрации подвижного продукта реакции. Если нет обмена массой частицы с окружающей средой ( $\alpha_M = 0$ ), то немонотонность в распределении концентраций может быть связана только с неоднородным прогревом (рис. 5.14). Реакция в центре начинается быстрее, но так как она сопровождается поглощением тепла, то возможно локальное понижение температуры (кривая *1* на рис. 5.14, *a*). Затем между приходом тепла от внешнего источника и потерями тепла устанавливается равновесие и мы приходим к стационарному распределению температуры (кривая *5* на рис. 5.14, *a*). Реакция продолжается (рис. 5.14, *б*), и к достаточно большому времени степень превращения в центре частицы приближается к единице (на рисунке не показано). Причина появления механических напряжений в частице, как и при росте плоского слоя, может быть связана с неоднородным прогревом (на начальной стадии) и постоянно меняющимся составом.



Рис. 5.14. Распределение температуры (*a*) в частице в моменты времени:  $1 - t = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}; 2 - t = 4 \cdot 10^{-4} \text{ c}; 3 - t = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}; 4 - t = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}; 5 - t = 0,1 \text{ c};$ распределение концентрации (б) и деформаций (*в*, *г*) в моменты времени:  $1 - t = 0,25 \text{ c}; 2 - t = 0,5 \text{ c}; 3 - t = 0,75 \text{ c}; 4 - t = 1 \text{ c}; 5 - t = 1,25 \text{ c}; T_L = T_0 = 300 \text{ K};$  $Q = -40,133 \text{ Дж/мм}^3; \alpha_h = 0,1 \text{ Дж/мм}^2/\text{c/K}; \alpha_M = 0; k_0 = 10^7 \text{ c}^{-1}; W = 300 \text{ Дж/мм}^3/\text{c}$ 

#### 5.5.2. Механические напряжения в частице

Возможно, что разрушение частиц, наблюдаемое экспериментально, связано с достижением механическими напряжениями, формирующимися в частице вследствие разных физических процессов, предела прочности. Теоретический предел прочности для ГА и апатита – 5 ГПа [38]. Разрушение возможно и по другой причине: в месте смены знака напряжениями и, соответственно, деформациями или по причине накопления макроповреждений. Чтобы с этим разобраться, нужно решить соответствующую задачу.

Для формулировки задачи о механическом равновесии частицы, взаимодействующей с жидкостью, примем следующие предположения. Будем считать, что в частице деформации малы, малы также перемещения точке среды, ускорения и перемещения. Тогда плотность частицы можно будет найти непосредственно из уравнения неразрывности

$$\rho_s = \rho_{s0} \exp\left(-\varepsilon_{kk}\right) \approx \rho_{s0} \,. \tag{5.37}$$

Это позволяет считать плотность частицы непосредственно функцией температуры и степени превращения. Для малых деформаций этими зависимостями можно пренебречь.

Пренебрегая связанностью полей деформации и температуры в твердой частице, а также полагая, что в ней нет вязких напряжений, не рассматривая такие явления, как термодиффузии, диффузионная теплопроводность, диффузия под действием градиента напряжений, придем к задаче о равновесии, которая, подобно задаче термоупругости [31], включает уравнение равновесия в сферической системе координат

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\phi\phi}}{r} = 0, \qquad (5.38)$$

где  $\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{\phi\phi}$  – компоненты тензора напряжений, отличные от нуля в рассматриваемых условиях. Отличные от нуля компоненты тензора деформаций связаны с радиальной компонентой вектора перемещений соотношениями

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du}{dr}, \ \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\phi} = \frac{u}{r}.$$
 (5.39)

С учетом сферической симметрии задачи из соотношений обобщенного закона Дюамеля–Неймана, связывающего напряжения и деформации разной природы из (5.10), находим

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1+\nu} \frac{du}{dr} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left(\frac{du}{dr} + 2\frac{u}{r}\right) - \frac{E}{3(1-2\nu)}\omega, \quad (5.40)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{E}{1+\nu} \frac{u}{r} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left(\frac{du}{dr} + 2\frac{u}{r}\right) - \frac{E}{3(1-2\nu)}\omega,$$

где *E* и v – эффективный модуль упругости и коэффициент Пуассона частицы; и  $\omega = 3 \left[ \alpha_T \left( T - T_0 \right) + \alpha y \right]$ , где  $\alpha_T$  – эффективный линейный коэффициент теплового расширения материала частицы;  $\alpha$  – коэффициент концентрационного расширения, характеризующий различие мольных объемов суммарных подвижного продукта реакции и твердого остатка.

Если внешняя поверхность сферической частицы свободна от нагрузок, то имеет место условие

$$r = R_0$$
:  $\sigma_{rr} = 0$ . (5.41)

В более общей ситуации на внешней поверхности частицы следует учесть давление окружающей жидкости  $p(t, R_2) = p_L$  (см. §§ 5.5.3).

Условие симметрии для сплошной частицы имеет вид

$$u(0) = 0$$

Время для задачи о равновесии является параметром и входит в модель через функцию  $\omega(T, y)$ . Зная распределение температуры и концентраций, задачу о равновесии решаем независимо.

Подставляя (5.40) в (5.38) и полагая, что свойства не зависят от координаты (температуры и состава), придем к уравнению равновесия в перемещениях:

$$\frac{d^{2}u}{dr^{2}} + 2\left[\frac{1}{r}\frac{du}{dr} - \frac{u}{r^{2}}\right] = \frac{1}{3}\frac{1+v}{1-v}\frac{d\omega}{dr}.$$
(5.42)

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$u = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^2} \int_0^r \omega(r) r^2 dr + \frac{C_1}{3} r + \frac{C_2}{r^2}, \qquad (5.43)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные интегрирования.

Для сплошного шара  $C_2 = 0$ .

Из (5.40) и (5.43) находим:

$$\sigma_{rr} = -\frac{2}{3} \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_0^r \omega(r) r^2 dr + \frac{1}{3} \frac{E}{1-2\nu} C_1.$$
 (5.44)

Тогда условие (5.41) дает

$$C_{1} = 3p_{L} \frac{1-2\nu}{E_{s}} + \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{2}{R_{2}^{3}} \int_{0}^{R_{2}} \omega(r) r^{2} dr$$

Оставшиеся величины следуют из (5.39) и (5.40):

$$\varepsilon_{rr} = -\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_0^r \omega(r) r^2 dr + \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \omega + \frac{C_1}{3},$$
  

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\phi} = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_0^r \omega(r) r^2 dr + \frac{C_1}{3},$$
(5.45)  

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\phi} = \frac{1}{3} \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_0^r \omega(r) r^2 dr + \frac{E}{3(1-2\nu)} \left(\frac{C_1}{1+\nu} - \frac{\omega}{1-\nu}\right).$$

Результат решения задачи о разложении частицы (поля температуры и степени превращения в различные моменты времени)

использовали для расчета компонент тензоров напряжений и деформаций, следующих из задачи о равновесии.

Напряжения и деформации в двух простейших случаях без труда находятся аналитически. Например, для однородного нагрева и  $p_L = 0$  имеем

$$\omega = 3\alpha_T \left( T - T_0 \right) = \omega(t) \, .$$

Следовательно:

$$\sigma_{rr} \equiv 0,$$
  

$$\varepsilon_{rr} = \alpha_T \left( T_L - T_0 + \frac{1}{3} \frac{W}{\alpha_h} R_0 \right) + \frac{1}{30} \frac{3 - \nu}{1 - \nu} \frac{\alpha_T W}{\lambda_{Ts}} R_0^2 - \frac{1}{10} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{\alpha_T W}{\lambda_{Ts}} r^2,$$
  

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi} = \alpha_T \left( T_L - T_0 + \frac{1}{3} \frac{W}{\alpha_h} R_0 \right) + \frac{1}{30} \frac{3 - \nu}{1 - \nu} \frac{\alpha_T W}{\lambda_{Ts}} R_0^2 - \frac{1}{30} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{\alpha_T W}{\lambda_{Ts}} r^2.$$

В условиях теплообмена напряжения будут ограничены вследствие ограниченности функции

$$\omega(r) = 3\alpha_T \left( T_L - T_0 + \frac{1}{3} \frac{W}{\alpha_h} R_0 + \frac{1}{6} \frac{W}{\lambda_{Ts}} \left[ R_0^2 - r^2 \right] \right).$$

Максимальные напряжения и деформации наблюдаются в центре частицы; с течением времени они увеличиваются до тех пор, пока распределение температуры не установится. Величина напряжений и деформаций зависит от величины поглощенной энергии, а распределение по координате качественно повторяет распределение температуры.

Для тангенциальных напряжений находим из (5.45) формулу

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{2E\alpha_T}{(1-\nu)(1-2\nu)} \left( T_L - T_0 + \frac{1}{3} \frac{W}{\alpha_h} R_0 \right) + \frac{E\alpha_T (4-7\nu)}{45(1-\nu)(1-2\nu)} \frac{W}{\lambda_{T_s}} R_0^2 + \frac{E\alpha_T (2+\nu)}{15(1-\nu)(1-2\nu)} \frac{W}{\lambda_{T_s}} r^2,$$

которая дает  $\sigma_{\theta\theta} = -1,84 \cdot 10^6 \div -3,22 \cdot 10^6$  Па при изменении энергии в пределах  $W = 200-350 \text{ Дж/мм}^3/\text{с}.$ 



Рис. 5.15. Распределение деформаций (*a*, *б*) и напряжений (*b*, *c*) в момент времени t = 1,25 с для:  $I - W = 200; 2 - W = 300; 3 - W = 400; 4 - W = 500; 5 - W = 600 Дж/мм<sup>3</sup>/с; <math>T_L = T_0 = 300$  К; Q = -40,133 Дж/мм<sup>3</sup>;  $\alpha_h = 0,1$  Дж/мм<sup>2</sup>/с/К;  $\alpha_M = 0,1$  с<sup>-1</sup>;  $\alpha = 0,309; k_0 = 10^7$  с<sup>-1</sup>

При учете химической реакции напряжения в частице также невелики. Например, радиальные напряжения меняются в пределах  $\sigma_{rr} = -2.8 \cdot 10^6 \div -4.4 \cdot 10^6$  Па при изменении энергии, поглощенной частицей в пределах W = 350-400 Дж/мм<sup>3</sup>/с. Массообмен с окружающей фазой приводит к усилению неоднородности в распределении концентрации продукта, но существенного изменения

в напряжении не происходит. Например, для  $\alpha_{\rm M} = 0,1$  имеем  $\sigma_{rr} = -3,6\cdot 10^6 \div -7,7\cdot 10^6$  Па для W = 300-500 Дж/мм<sup>3</sup>/с. Вследствие небольших величин концентрационных деформаций напряжения практически не изменяются после установления распределения температуры.

Компоненты тензоров напряжения и деформаций аналитически теперь найти не удается. Их распределение в частице к моменту времени 1,25 с (когда распределение температуры практически установилось) показано на рис. 5.15 для разных значений W. Видно, что тангенциальные напряжения при некотором значении радиальной координаты  $r = R_*$  меняют знак. Слева от  $R_*$  напряжения сжимающие, а справа – растягивающие. Это может быть одной из причин разрушения частиц, хотя абсолютные значения напряжений остаются небольшими. Величина  $R_*$  зависит от исходных размеров частицы, энергии W, а также от физико-механических свойств, которые для природных фосфатов изучены недостаточно.

### 5.5.3. Исследование массообменных процессов между частицей, разлагающейся в электромагнитном поле, и окружающей ее жидкостью

Рассмотрим задачу для отдельной частицы, окруженной приходящейся на нее жидкой фазой (рис. 5.16).



Рис. 5.16. Частица, окруженная жидкой фазой

Полагаем, что в жидкой фазе, окружающей частицу, химических реакций нет. Все компоненты в жидкой фазе условно разделим на тот, который поступает из частицы в жидкую фазу, и все остальные:

$$y_L = 1 - y_s$$

Уравнения для частицы остаются прежними. Уравнения теплопроводности и движения для жидкости, окружающей сферическую частицу, имеют вид

$$\rho C_{\gamma L} \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial r} \right] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \lambda_L \frac{\partial T}{\partial r} \right) + 2\mu \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)^2, \quad (5.46)$$

$$\rho\left(\frac{\partial V}{\partial t} + V\frac{\partial V}{\partial r}\right) = -\beta_T^{-1}\alpha_{TL}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\mu}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial V}{\partial r}\right).$$
 (5.47)

Уравнение диффузии в жидкой фазе, в отличие от (5.30), включает конвективный перенос:

$$\rho \left[ \frac{\partial y_L}{\partial t} + V \frac{\partial y_L}{\partial r} \right] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \rho D_L \frac{\partial y_L}{\partial r} \right), \qquad (5.48)$$

где V – скорость жидкой фазы;  $\rho$  – плотность жидкой фазы;  $C_{\gamma L}$  – теплоемкость в жидкой фазе;  $\lambda_L$  – коэффициент теплопроводности жидкости;  $\mu$  – динамический коэффициент вязкости;  $D_L$  – эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе;  $\beta_T$  – коэффициент изотермической сжимаемости.

Жидкость считаем несжимаемой,  $\nabla \cdot V = 0$ , тогда плотность перестает быть искомой величиной. Она может изменяться только непосредственно вследствие теплового расширения и изменения состава  $\rho = \rho(T, y_s)$ . Действительно, из определения коэффициента теплового расширения имеем

$$\alpha_{TL} = \frac{1}{\gamma_0} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,C},$$

где  $\gamma = 1/\rho; \gamma_0 = 1/\rho_0$ . Следовательно (если коэффициент теплового расширения  $\alpha_{TL}$  считается постоянным):

$$\alpha_{TL} = -\frac{\rho_0}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,C}$$

Откуда

$$\frac{d\rho}{\rho^2} = -\frac{\alpha_{TL}}{\rho_0} dT$$
 или  $\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = \frac{\alpha_{TL}}{\rho_0} (T - T_0)$ 

Окончательно находим

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \alpha_{TL} \left( T - T_0 \right)} \, .$$

В принципе, изменение плотности при изменении состава можем оценить подобным образом. По определению коэффициентов концентрационного расширения имеем

$$\alpha_{L} = \frac{1}{\gamma_{0}} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial y_{L}} \right)_{p,T}, \ \alpha_{S} = \frac{1}{\gamma_{0}} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial y_{S}} \right)_{p,T}$$

Следовательно, найдем «закон» изменения плотности вследствие изменения состава в виде

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + (\alpha_s - \alpha_L)(y_s - y_{s0})}$$

В результате найдем формулу

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \alpha_{TL} (T - T_0) + (\alpha_s - \alpha_L) (y_s - y_{s0})}.$$
 (5.49)

Полагая, что концентрация поступающих в жидкость ионов кальция мала, третьим слагаемым в знаменателе (5.49) пренебрежем.

Будем считать, что контакт на границе раздела частицы и жидкой фазы – идеальный. Тогда на этой границе  $r = R_0$  вместо (5.32) будут справедливы условия

$$T_{s} = T_{L}; \quad y_{s} = \gamma \cdot y_{L};$$
  
$$-\lambda_{s} \frac{\partial T}{\partial r} = -\lambda_{L} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad -D_{s} \rho_{s} \frac{\partial y_{s}}{\partial r} = -D_{L} \rho \frac{\partial y_{L}}{\partial r}, \quad (5.50)$$
  
$$V = 0,$$

где  $\gamma$  – коэффициент распределения.

Зависимостью от температуры эффективных коэффициентов диффузии в твердой и жидкой фазах в первом приближении пренебрегаем.

На внешней границе области, окружающей частицу, источники и стоки тепла и массы отсутствуют:

$$\frac{\partial y_L}{\partial r} = 0, \ \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \ \frac{\partial V}{\partial r} = 0.$$
 (5.51)

В начальный момент времени

$$T = T_0, \ y_s = Y_{s0}, \ y = Y_{L0}.$$
 (5.52)

Эта задача также решена численно.

Напряжения и деформации в частице оценивали тем же, что и выше, способом.

В расчетах использованы следующие значения параметров [38, 42, 44–49]:  $T_0 = 300$  K;  $T_L = 300$  K;  $Y_{s0} = 0$ ;  $Y_{L0} = 0$ ;  $R_0 = 0,05$  мм,  $\rho_S = 3,016 \cdot 10^{-3}$  г/мм<sup>3</sup>;  $\rho_L = 1,4 \cdot 10^{-3}$  г/мм<sup>3</sup>;  $E_R = 59$  322 Дж/моль; Q = -40,133 Дж/мм<sup>3</sup>;  $D_S = 10^{-8}$  мм<sup>2</sup>/с;  $D_L = 1 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>/с;  $C_{\gamma s} = 0,2316$  Дж/г/К;  $C_{\gamma L} = 4,22$  Дж/г/К;  $\lambda_S = 2,3 \cdot 10^{-3}$  Дж/мм/с/К;  $\lambda_L = 0,002$  Дж/мм/с/К; v = 0,37;  $\alpha_{TS} = 8 \cdot 10^{-6}$  1/К;  $\alpha_{TL} = 8,6 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>,  $\alpha = 0,309$ ; P = 0 Па;  $E = 10^{10}$  Па;  $\mu = 0,282 \cdot 10^{-3}$  г/мм/с.

Мощность источника тепла, коэффициент сжимаемости, константа скорости реакции, доля частиц варьировались.

Типичные распределения температуры и концентрации продукта реакции представлены на рис. 5.17, *а*, *б*. Видно, что в начальной стадии процесса температура со временем увеличивается, но в некоторый момент времени t = 0,003 с (линия 4 на рис. 5.17, *a*) температура в частице устанавливается (что согласуется с предыдущими результатами), а в жидкости продолжает расти вследствие адиабатичности системы в целом.



Рис. 5.17. Распределение температуры (*a*), концентрации ( $\delta$ ), скорости жидкости (*b*) и плотности (*c*) в последовательные моменты времени. *a*: 1 - t = 0,0001; 2 - t = 0,0002; 3 - t = 0,0004; 4 - t = 0,003; 5 - t = 0,01; 6 - t = 0,02; 7 - t = 0,03; 8 - t = 0,05 c; *b*: 1 - t = 0,0003; 2 - t = 0,0009; 3 - t = 0,002; 4 - t = 0,005; 5 - t = 0,01; 6 - t = 0,02; 7 - t = 0,03; 8 - t = 0,05 c; *b*: 1 - t = 0,01; 2 - t = 0,02; 3 - t = 0,03; 4 - t = 0,04; 5 - t = 0,05 c; W = 500 Дж/мм<sup>3</sup>/с;  $B_T = 100 \Pi a^{-1}$ ;  $k_0 = 10^7 c^{-1}$ 

Концентрация, как в частице, так и в жидкости, увеличивается (рис. 5.17, *б*). Более однородное распределение концентрации в

жидкой фазе, чем в частице, связано с более быстрой диффузией и конвективным переносом массы. Об этом свидетельствует эволюция поля скорости (рис. 5.17, *в*). Изменение температуры и концентрации со временем приводит к незначительному увеличению плотности жидкой фазы (рис. 5.17, *г*).

Максимальные напряжения и деформации достигаются в центре частицы (рис. 5.18). Деформации остаются малыми, несмотря на градиенты температуры и концентраций, с течением времени увеличиваются (рис. 5.18, *a*, *б*). Напряжения увеличиваются по абсолютной величине (рис. 5.18, *в*, *г*). Видно, что тангенциальные напряжения при некотором значении радиальной координаты  $r = R_*$  меняют знак (рис. 5.18, *г*), как это наблюдалось в более простой модели.



Рис. 5.18. Распределение компонент тензора деформации (*a*, *б*) и напряжений (*b*, *c*) в последовательные моменты времени: 1 - t = 0,01; 2 - t = 0,02; 3 - t = 0,03; 4 - t = 0,04; 5 - t = 0,05 с;  $W = 500 \text{ Дж/мм}^3$ /с;  $\beta_T = 100 \text{ Па}^{-1}$ ;  $k_0 = 10^7 \text{ c}^{-1}$ 

Слева от  $R_*$  напряжения сжимающие, а справа – растягивающие, что опять же согласуется с результатами анализа более простой модели и может быть одной из причин разрушения частиц, хотя абсолютные значения напряжений остаются небольшими. Если давление отлично от нуля, то напряжения в частице отличаются незначительно от напряжений для случая, когда давление равно нулю (например, в центре частицы в момент времени t = 1,25 с имеем при  $P = 2,19 \cdot 10^5$  Па  $\sigma_{rr} = -2 \cdot 10^6$  Па, при P = 0 Па  $\sigma_{rr} = -2,4 \cdot 106$  Па).

Очевидно, что с увеличением мощности внешнего источника тепла W увеличивается температура как в частице, так и в жидкой фазе (например, для  $W = 500 \text{ Дж/мм}^3$ /с при x = 0 имеем T = 380– 398 K, а при x = 0,1 мм T = 348-352 K, t = 0,05 c), ускоряется реакция, что влечет увеличение концентрации продукта реакции (для тех же условий и в тех же точках имеем соответственно Y = 0,0013-0,0019 и  $Y = 3,46\cdot10^{-4}-4,63\cdot10^{-4}$ ). Скорость жидкости при этом увеличивается незначительно (при x = 0,1 V = 0,029-0,032 мм/с), но вот плотность – уменьшается, что связано с преобладанием теплового расширения (при x = 0,1  $\rho = 0,00134-$ 0,00133 г/мм<sup>3</sup>). С ростом температуры и концентраций связано и увеличение деформации и напряжений в частице. Значение координаты, при которой  $\sigma_{\theta\theta} = 0$ , незначительно сдвигается ближе к центру частицы (x = 0,0375-0,0372 мм) с увеличением мощности внешнего источника тепла.

В модели имеется ряд параметров, которые известны не достаточно точно. Поэтому представляет интерес, как их величина сказывается на результатах расчета. К таким параметрам относятся, например, коэффициент сжимаемости и константа скорости реакции.

Замечено, что при увеличении коэффициента сжимаемости  $\beta_T = 100-300 \ \Pi a^{-1}$  скорость в жидкой фазе становится меньше (при  $x = 0,1 \ V = 0,01-0,029 \ \text{мм/c}, t = 0,05 \ \text{с}$ ), но на распределение температуры, концентрации и плотности это не влияет. Изменение константы скорости реакции влияет на результат неоднозначно. С одной стороны, ускорение реакции приводит к поглощению тепла и уменьшению температуры. С другой стороны, увеличение скоро-

сти реакции может привести к более быстрому накоплению продукта, его более быстрому поступлению в жидкую фазу.

Объемную долю частиц в электролите дает такая величина, как отношение объема частицы к сумме объема частицы и окружающей ее жидкой фазы

$$\eta = \frac{V_p}{V_p + V_L} \, .$$

Для сферически симметричной частицы радиуса  $R_0$  и радиуса области, занятой жидкой фазой  $R_L$ , имеем  $\eta = (R_0/R_L)^3$ .

Все вышеприведенные расчеты сделаны для случая, когда доля частиц, как и в эксперименте,  $\eta = 0,1$ . Зная радиус частицы  $R_0$ , можем найти объем жидкой фазы, окружающей частицу  $V_L = 0,11$ мм<sup>2</sup>. Увеличение объема жидкой фазы приводит к уменьшению доли частиц природного фосфата в электролите. Так, при  $V_L = 0,15$ мм<sup>2</sup>  $\eta = 0,037$ ; а при  $V_L = 0,2$  мм<sup>2</sup>  $\eta = 0,016$ . Выявлено, что при увеличении объема жидкой фазы концентрация и температура в частице практически не меняются, а в жидкости уменьшаются (например, вдали от частицы T = 348-311 K;  $Y = 4,47 \cdot 10^{-4}-1,17 \cdot 10^{-4}$ ); плотность жидкой фазы увеличивается (в менее прогретой жидкости плотность больше), а на распределение скорости оказывает неоднозначное влияние. Увеличение  $V_L$  приводит к незначительному увеличению деформаций и увеличению абсолютных значений компонент тензора напряжений в частице.

Таким образом, на распределение температуры и концентрации в частице и в окружающей ее жидкости оказывают влияние мощность источника тепла, связанного с действием электрического поля, коэффициент сжимаемости, константа скорости реакции и доля частиц природного фосфата. Обнаружено, что, как и в более простой модели, тангенциальные напряжения в частице меняют знак, что может быть причиной разрушения частиц в условиях микродугового оксидирования.

# 5.6. Растворение кальцийфосфатных образцов и покрытий в биологических жидкостях

# 5.6.1. Процессы растворения в природных и технических системах

Под термином *растворение* обычно понимают гетерогенные реакции, протекающие между твердым веществом и жидкостью и сопровождающиеся переходом этого вещества в раствор. Растворение – это физико-химический процесс [14, 50]. Процесс растворения – промышленный процесс, который при определенных благоприятных условиях завершается исчезновением твердой фазы (растворимого материала).

Классифицируют растворение по-разному: физическое, химическое и электрохимическое.

В результате физического растворения исходное твердое вещество не меняет своего химического состава. После растворения в чистом растворителе это вещество можно восстановить в твердом состоянии, используя выпаривание и кристаллизацию.

Химическое растворение – гетерогенная химическая реакция, протекающая в системе «твердое тело – жидкость». При этом исходное вещество в твердом теле не может быть восстановлено из раствора чисто физическими методами.

Электрохимическое растворение протекает в условиях, когда процессу сопутствует перенос электрических зарядов.

Процессы растворения используются для следующих целей: отделение растворимых веществ от инертных примесей; получение растворов; перевод в раствор компонентов руд, что является первой стадией гидрометаллургического производства; образование полостей большого объема в соляной толще, которые могут служить надежными хранилищами жидкостей и газов; обработка растворимых материалов (в том числе металлов), чтобы придать им определенные форму и размер.

С термодинамической точки зрения для описания процессов растворения важно знать, выделяется или поглощается тепло  $\Delta Q$ .
Если процесс растворения эндотермический, то при  $\Delta Q < 0$  идет растворение;  $\Delta Q = 0$  – существует равновесие между растворителем и растворяемым веществом;  $\Delta Q > 0$  – вероятным является обратный процесс (кристаллизация), т.е. процесс растворения может быть и экзотермическим. Растворимость твердых тел в жидкостях и твердых тел друг в друге ограничена.

В литературе существует несколько подходов к моделированию процесса растворения, что зависит от природы веществ и цели исследования.

Рассмотрим кинетическую модель растворения одиночной частицы [14], полагая, что скорость растворения зависит от скорости химического взаимодействия при постоянных значениях концентрации растворителя и температуры окружающей среды. Уравнение для интенсивности растворения запишем по аналогии со скоростью химической реакции порядка m по концентрации растворителя  $C_a$ :

$$-\frac{dM}{dt} = kSC_p^m,$$
  
$$k = k_p \exp(-E / RT),$$

где M – масса растворяемой твердой фазы; t – время; S – площадь поверхности растворяемой твердой фазы; m – порядок реакции; k – константа скорости растворения;  $k_p$  – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации реакции, лимитирующей скорость растворения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Это уравнение можно записать относительно радиуса частицы r:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k}{\rho_T} C_p^m$$

где  $\rho_{T}$  – плотность растворяемой твердой фазы.

Интегрирование этого уравнения при постоянных значениях концентрации растворителя и температуре и начальном радиусе  $R_0$  приводит к линейной зависимости радиуса растворяющейся частицы от времени

$$r = R_0 - \frac{k}{\rho_T} C_p^m t \, .$$

Это соотношение позволяет найти время полного растворения частицы, когда r = 0:

$$t_f = \frac{R_0 \rho_T}{k C_p^m} \, .$$

Экспериментально процесс растворения в химических технологиях характеризуют кинетической кривой (функцией), единой для самых разных условий, имеющих общие лимитирующие стадии.

В общем случае скорость растворения зависит от многих факторов, причем, как правило, характер изменения этих факторов в ходе самого растворения подчиняется сложным закономерностям.

Для описания процессов массового растворения часто также пользуются кинетическим подходом, причем полагают, что доля нерастворившегося вещества η описывается законом, подобным кинетическим законам для химических реакций:

$$\frac{d\eta}{dt} = k\varphi(\eta) \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right),\,$$

где энергия активации процесса является некоторой эффективной величиной, кинетическая функция  $\phi(\eta)$  определяется процессами на микроуровне, а константа скорости зависит от гидродинамической обстановки в растворителе.

В биологических средах процессы растворения и взаимодействия фаз идут по более сложному механизму.

Костная ткань является динамической системой с непрерывно протекающими и взаимосвязанными процессами восстановления,

включающими в себя резорбцию минеральной составляющей и остеогенез в результате активности остеобластов и приспосабливающими структуру и свойства костной ткани к постоянно изменяющимся условиям среды. Материалы из фосфатов кальция в организме претерпевают изменения, подобные происходящим в процессе восстановления костной ткани [51].

При взаимодействии биоактивной керамики с физиологической средой организма происходят сложные процессы. Растворение компонентов керамики в физиологической среде приводит к изменению состава среды, что может влиять на клеточную активность. Ионы и протеины из жидкой среды адсорбируются на поверхности керамики. Эти процессы зависят от морфологии, состава поверхности, ее энергии и заряда. Данные факторы влияют не только на концентрацию адсорбированных протеинов, но также и на их функциональные характеристики. Протеины, в свою очередь, оказывают влияние на адгезию клеток, поэтому селективная адсорбция тех или иных протеинов может существенно изменять поведение клеток.

Тем не менее с помощью достаточно простых моделей можно описать различные аспекты взаимодействия синтезированных фосфатов кальция с биологическими средами и их моделями.

## 5.6.2. Растворение многослойного покрытия

Рассмотрим диффузионную модель процесса растворения образца с многослойным покрытием в одномерном приближении без учета образования химических соединений, выделения новых фаз и учета внутренних напряжений (рис. 5.19).

В ходе эксперимента [52] образец заданного размера помещают в сосуд с физиологическим раствором с заданной концентрацией натрия и хлора. Раз в неделю проводят анализ содержания различных элементов в растворе; при этом образовавшийся раствор разбавляют в два раза свежим раствором. Это соответствует данным медико-биологических исследований о цикличности процессов в живых системах [53]. По поведению концентраций элементов в дискретные моменты времени судят о тех процессах, которые происходят в имплантатах.



Рис. 5.19. Иллюстрация к постановке задачи о растворении многослойного образца

Начальное распределение основных элементов (Ti, Ca, Na, CL) считается известным (рис. 5.20). Для массовых концентраций элементов в твердой фазе вводим обозначения  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  соответственно. Все остальные элементы в твердой фазе обозначим через  $C_5$ . Концентрации элементов в жидкой фазе обозначим через  $A_i$ . Баланс масс записывается следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{5} C_i = 1, \ \sum_{i=1}^{5} A_i = 1.$$
(5.74)

Процесс диффузии в такой системе может быть описан на основе теории многокомпонентной диффузии, в соответствии с которой диффузионный поток каждого элемента зависит от градиента концентраций всех остальных. Каждое покрытие представляет собой многофазную и многокомпонентную систему, поэтому для описания процесса диффузии в рамках этой теории нам потребуется много констант, которые можно найти в литературе или определить из дополнительных соображений. В данной задаче пренебрежем перекрестными диффузионными потоками, но учтем, что коэффициенты диффузии каждого элемента зависят от концентраций всех элементов. В условиях недостатка информации оба способа эквивалентны, так как могут дать представление только о качественном поведении системы.



Рис. 5.20. Начальное распределение концентрации элементов

Полная математическая постановка задачи имеет вид

$$\frac{\partial A_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i^{liq} \left( A_j \right) \frac{\partial A_i}{\partial x} \right) + \sigma_i, \quad x < 0.$$
(5.54)

$$x = -h_L: \quad -D_i^{liq} \frac{\partial A_i}{\partial x} = 0.$$
 (5.55)

365

$$x = 0: D_i^{liq} \frac{\partial A_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad A_i = \gamma_i^L C_i.$$
(5.56)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \left( C_j \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \ x > 0.$$
(5.57)

На границах раздела в твердой фазе (между слоями покрытия) имеем

$$\left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}\right]_L = \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}\right]_R, \quad \left[C_i\right]_L = \left[\gamma_i C_i\right]_R, \quad (5.58)$$

где индекс *L* соответствует величине слева от границы; индекс *R* – величине справа от границы.

$$x = h_s: \quad -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0, \tag{5.59}$$

$$t = 0: C_i = C_i^0; \quad A_i = A_i^0, \tag{5.60}$$

где индекс *i* относится к номеру элемента. Коэффициенты диффузии в слоях в общем случае различны.

Зависимости коэффициентов диффузии от концентрации представим в виде

$$D_i = D_{i0} \left( 1 + a_i C_1 + b_i C_2 + c_i C_3 + d_i C_4 \right).$$

Источник (или сток)  $\sigma_i$  каждого элемента в уравнениях для жидкой фазы может быть связан с разбавлением или осаждением элемента на стенках.

В последнем случае  $\sigma_i = K_i C_i$ , где  $K_i$  – коэффициент осаждения, i = 1, 2.

В случае разбавления условно запишем

$$\sigma_k^{(2)} = \pm \frac{t}{t_2} \sum_{n=1}^N C_i^{(n)} \eta(t - nt_1) \eta(n(t_1 + t_2) - t),$$

где N – число разбавлений; n – номер разбавления;  $C_i^{(n)}$  – концентрация, до которой происходит разбавление (минус относится к

тем элементам, концентрация которых при разбавлении уменьшается);  $t_1$  – период между разбавлениями;  $t_2$  – время, в течение которого осуществляется разбавление (все эти величины определяются условиями эксперимента).

Учитывая, что коэффициенты диффузии в жидкой фазе на 3– 5 порядков выше, чем в твердой фазе, пространственным распределением концентрации в жидкости пренебрежем. Тогда, проинтегрировав уравнения диффузии для жидкой фазы (5.54) в пределах от  $-h_L$  до 0 с учетом условий на границе раздела фаз (5.56) и условия (5.55), придем к задаче твердофазной диффузии (5.57)–(5.60) с условием на границе раздела с жидкой фазой

$$x = 0: \quad -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = h_L \left[ \frac{\partial C_i}{\partial t} + \sigma_i \right]. \tag{5.61}$$

Вследствие того, что коэффициенты диффузии неизвестны и могут меняться в широких пределах (что связано с неопределенностью в структуре твердой фазы), численное исследование проведено в безразмерных переменных  $\xi = x/h_0$  ( $h_0$  – толщина верхнего покрытия) и  $\tau = t/t_*$  ( $t_*$  – период разбавления), коэффициенты диффузии обезразмерены по коэффициенту диффузии титана в слое 4, т.е. в базовом материале.

В задаче имеются два основных параметра  $\delta = t_* D_* / h_0^2$  (характерное расстояние, на которое «пробегает» титан в результате самодиффузии за время  $t_*$ ) и  $L = h_L / h_0$ , условием применимости модели будет  $\delta << 1$ , что в реальном диапазоне изменения параметров всегда выполняется. Для оценки параметров принято  $h_0 = 200$  мкм.

Задача решена численно.

На рис. 5.21–5.24 представлено распределение концентрации элементов к моменту времени  $\tau = 1$  (т.е. одна неделя) без учета возможных источников и стоков массы.

Из рис. 5.21 видно, что чем больше параметр  $\delta$ , тем быстрее титан и кальций вымываются из покрытий и попадают в физиологический раствор, а натрий и хлор дальше проникают вглубь покрытия.



Рис. 5.21. Распределение концентрации элементов (*a* – титана; *б* – кальция; *в* – натрия; *c* – хлора) к моменту времени  $\tau = 1$  для коэффициентов диффузии, не зависящих от концентрации, и для различных значений параметра  $\delta$ ,  $D_{\text{Ti}} = D_{\text{Ca}} = D_{\text{Na}} = D_{\text{Cl}} = 1$ ;  $I - \delta = 0,05$ ;  $2 - \delta = 0,01$ ;  $3 - \delta = 0,5$ 

На рис. 5.22 представлено распределение концентрации элементов с коэффициентами диффузии, зависящими от концентрации по линейному закону (коэффициенты диффузии указаны на рисунке), и для различных значений параметра б для случая, когда коэффициент диффузии титана в первой области уменьшается с увеличением концентрации кальция. Здесь мы видим, что чем больше параметр б, тем быстрее титан и кальций вымываются из покрытий и попадают в физиологический раствор, а натрий и хлор быстрее проникают в образец.



Рис. 5.22. Распределение концентрации элементов (a – титана;  $\delta$  – кальция; e – натрия; e – хлора) к моменту времени  $\tau$  = 1 для коэффициентов диффузии, зависящих от концентрации, и для различных значений параметра  $\delta$ , a1 = 0.5; b1 = -0,1; c1 = 0,1; d1 = 0,1; a2 = 0,1; b2 = 0,5; c2 = 0,1; d2 = 0,1; a3 = 0,1; b3 = 0,1; c3 = 0,1; d3 = 0,0; a4 = 0,1; b4 = 0,1; c4 = 0,0; d4 = 0,5;  $1 - \delta = 0,05$ ;  $2 - \delta = 0,01$ ;  $3 - \delta = 0,5$ 

На рис. 5.23 представлено распределение концентрации элементов с коэффициентами диффузии, зависящими от концентрации, по линейному закону («начальные» относительные коэффициенты диффузии указаны в экспликации к рисункам), с параметром  $\delta = 0.05$ , «начальные» значения коэффициентов диффузии титана в первой и второй областях варьируются, все остальные «начальные» коэффициенты диффузии фиксированы.



Рис. 5.23. Распределение концентрации титана и кальция (*a*, *б*) к моменту времени  $\tau = 1$  и их зависимости от времени на границе с жидкостью (*b*, *c*) для коэффициентов диффузии, зависящих от концентрации: *a*1 = 1,0; *b*1 = 1,0; *c*1 = 1,0; *d*1 = 1,0; *b*2 = 1,0; *c*2 = 1,0; *d*2 = 1,0; *a*3 = 1,0; *b*3 = 1,0; *c*3 = 1,0; *d*3 = 0,0; *a*4 = 1,0; *b*4 = 1,0; *c*4 = 0,0; *d*4 = 1,0; «начальные» значения коэффициентов диффузии:  $D_{Ca} = D_{Na} = D_{C1} = 1,0; D_{Ti3} = D_{Ti4} = 1,0;$   $1 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 0,1; 2 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 3,0; 3 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 5,0; 4 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 10,0;$   $\delta = 0,05$ 



Рис. 5.24. Распределение концентрации титана и кальция в образце (*a*, *б*) и их зависимость во времени на границе с жидкой фазой (*a*, *c*) к моменту времени  $\tau = 1$  для коэффициентов диффузии, зависящих от концентрации: *a*1 = 1,0; *b*1 = 1,0; *c*1 = 1,0; *d*1 = 1,0; *a*2 = 1,0; *b*2 = 1,0; *c*2 = 1,0; *d*2 = 1,0; *a*3 = 1,0; *b*3 = 1,0; *c*3 = 1,0; *d*3 = 0,0; *a*4 = 1,0; *b*4 = 1,0; *c*4 = 0,0; *d*4 = 1,0; «начальные» значения коэффициентов диффузии:  $D_{Ca} = D_{Na} = D_{CI} = 1,0;$  $D_{Ti3} = D_{Ti4} = 1,0; D_{Ca1} = 0,1; 1 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 0,1; 2 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 3,0;$  $3 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 5,0; 4 - D_{Ti1} = D_{Ti2} = 10,0; \delta = 0,05$ 

Из рис. 5.23 видно, что чем больше коэффициент диффузии титана в первой области, тем он быстрее вымывается из покрытий и попадает в физиологический раствор. При данном наборе параметров изменение коэффициентов диффузии титана в первой и второй областях не сказываются на распределении концентрации других элементов. Аналогичный результат получаем при поочередном варьировании коэффициентов диффузии титана в третьей области. Варьирование коэффициентов диффузии титана существенно сказывается на содержании титана в жидкой фазе (рис. 5.23,  $\delta$ ) и практически не оказывает влияния на содержание в жидкости кальция. Концентрации элементов в верхнем слое покрытия на границе с жидкой фазой фактически соответствуют концентрациям в физиологическом растворе.

На рис. 5.24 показано распределение титана и кальция в твердой фазе и их содержание в физиологическом растворе при варьировании «начальных» значений коэффициентов диффузии кальция и титана. Качественный характер распределения кальция в твердой фазе существенно различается при изменении «начального» значения коэффициента диффузии кальция в верхнем покрытии. В целом расчеты показывают, что влиянием натрия и хлора на коэффициенты диффузии других элементов можно пренебречь. Вследствие малой концентрации титана в верхнем покрытии и малой концентрации кальция в третьем слое (и его отсутствии в основе) взаимодействием этих элементов в областях *1*, *3*, *4* можно пренебречь.

Все последующие рисунки получены при численном решении полной задачи, которая соответствует эксперименту с разбавлением физиологического раствора каждую неделю в моменты времени  $\tau = 1, 2, 3, ...$  Формально в эти моменты времени в жидкой фазе действуют эффективные источники и стоки, приводящие к уменьшению содержания титана и кальция и к увеличению содержания натрия и хлора (Na(0) = 0,028/2 + Na(0)/2; Cl(0) = 0,043/2 + Cl(0)/2; Ti(0) = Ti(0)/2; Ca(0) = Ca(0)/2 для t = 1, 2, 3, ...). Все расчеты проведены без учета зависимости коэффициентов диффузии от концентрации. Тем не менее в результате вмешательства в систему извне (в результате разбавления) диффузия одних элементов зависимости от диффузии других. Анализ показывает, что в зависимости от значений коэффициентов диффузии элементов в слоях и в зависимости от скорости осаждения титана и кальция на стенках возможны различные режимы развития процесса диффузии.



Рис. 5.25. Распределение концентрации в образце (a, e, d) и их зависимость от времени на границе с жидкой фазой (b, e, e) в модели с разбавлением к моменту времени  $\tau = 6$  с коэффициентами диффузии, не зависящими от концентрации для следующих значений коэффициентов осаждения: I - K = 0; 2 - K = -1; 3 - K = -5; 4 - K = -10. Начальные значения коэффициентов диффузии:  $D_{Ti} = D_{Ca} = D_{Na} = D_{Cl} = 1$ 



Рис. 5.26. Распределение концентрации в образце  $(a, e, \partial)$  и их зависимость от времени на границе с жидкой фазой (f, c, e) с разбавлением к моменту времени  $\tau = 100$  с коэффициентами диффузии, не зависящими от концентрации, с коэффициентом осаждения K = 0,0, с начальными значениями коэффициентов диффузии:  $D_{\text{Ti}} = D_{\text{Ca}} = D_{\text{Na}} = D_{\text{Cl}} = 1$ 

Очевидно, что увеличение коэффициента осаждения (см. выше) приводит к уменьшению содержания титана и кальция в жидкой фазе. Поведение титана и кальция в системе качественно существенно различается.

Так, на рис. 5.25 видно, что при условии  $D_{\text{Ti}} = D_{\text{Ca}} = D_{\text{Na}} = D_{\text{Cl}} = 1$ , несмотря на разбавление и осаждение, концентрация титана в физиологическом растворе с течением времени возрастает, а содержание кальция уменьшается.

Увеличение коэффициента диффузии титана в 5 раз в верхнем слое с течением времени в результате разбавления приводит к установлению некоторого квазистационарного режима, в котором среднее значение концентрации титана в растворе со временем практически не изменяется.

Расчеты показали, что при увеличении времени счета, которое соответствует увеличению времени наблюдения в реальных условиях, подобный квазистационарный режим возможен и в первом случае (т.е. с меньшим значением коэффициента диффузии), но наблюдается при существенно больших значениях времени. Пример представлен на рис. 5.26.

Проведенные расчеты показали, что в подобных моделях 1) можно существенно сократить число неизвестных переменных; 2) оставшиеся коэффициенты должны быть определены на основе дополнительных теоретических соображений или из сравнений теоретических расчетов с данными экспериментальных исследований (речь идет о расчетах для конечных значений  $\tau \approx 6-8$ ). Тогда длительные расчеты смогут дать прогноз о поведении имплантатов с покрытиями в течение заданного времени (их стабильности или деградации).

#### 5.6.3. Растворение пластины

Рассмотрим математическую модель диффузионного взаимодействия с физиологическим раствором образца в форме прямоугольной пластины, изготовленного из кальцийфосфата. Модель представляет собой двумерную задачу диффузии, учитывающую реальную геометрию [54–57].



Рис. 5.27. Иллюстрация к постановке задачи о растворении плоской пластины

Размер исследуемого образца в эксперименте 10 × 10 × 1 мм. Прямоугольная форма образца выбрана для того, чтобы обеспечить более быстрое проведение эксперимента вследствие ускорения диффузии вблизи геометрических особенностей. Образцы в форме дисков растворяются намного медленнее. То же самое можно сказать и об основной части прямоугольного образца вдали от углов. Из-за симметрии задачи в качестве расчетной области принимаем 1/16 часть образца (рис. 5.27), где диффузионные процессы наиболее заметны. Полагаем, что модель можно считать двумерной, поскольку толщина пластины намного меньше двух других ее размеров. Предполагаем, что в начальный момент времени из твердой фазы может диффундировать только один элемент С, из жидкости – тоже только один элемент А. В общем случае в задачу входит как уравнение диффузии в твердой фазе, так и уравнение диффузии в жидкой фазе. На границе раздела фаз выполняется условие идеального контакта. Так как коэффициенты диффузии в жидкой фазе на несколько порядков больше, чем в твердой фазе (или эффективных коэффициентов диффузии в порах), то, проинтегрировав уравнение диффузии в жидкой фазе с

учетом граничных условий, приходим к задаче для твердого образца.

Уравнение диффузии в твердой фазе имеет обычный вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right), \tag{5.62}$$

где *D* – коэффициент диффузии в твердой фазе.

На осях Ох и Оу выполняются условия симметрии

$$x = 0: \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \ y = 0: \frac{\partial C}{\partial y} = 0.$$
 (5.63)

В результате проведенного интегрирования по области, занимаемой жидкой фазой, граничные условия на внешних поверхностях включают линейные размеры образца и сосуда, занятого жидкостью:

$$x = h_1: \frac{\partial A}{\partial t} ((H_1 - h_1)H_2) = -Dh_2 \frac{\partial C}{\partial x},$$
  

$$y = h_2: \frac{\partial A}{\partial t} (H_2 - h_2) = -D \frac{\partial C}{\partial y}.$$
(5.64)

В начальный момент времени t = 0 имеем  $C = C_0$ , A = 0, при  $x < h_1$ ,  $y < h_2$ , C = 0,  $A = A_0$  при  $x = h_1$ ,  $y = h_2$ . В (5.64)  $H_1$  и  $H_2$  – геометрические размеры сосуда с физиологическим раствором, а  $h_1$  и  $h_2$  – размеры образца.

Задача решалась численно. В расчетах принято  $h_1 = 0,25$  см,  $h_2 = 0,25$  см,  $H_1 = 1$  см,  $H_2 = 1$  см.

Анализ результатов численного исследования показал [54, 57], что наибольшее растворение покрытия происходит в окрестности угла. Результаты по растворению покрытия за одну неделю и 5 недель существенно отличаются. За одну неделю покрытие в окрестности угла практически не растворяется (рис. 5.28, *a*), а к 5-й неделе покрытие в окрестности угла растворяется на 1/4 (рис. 5.28, *б*).

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 5.28. Распределение концентрации Са через 1 (*a*) и 5 нед ( $\delta$ ),  $D = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ мм}^2/\text{с}$ 

Количественное и качественное изменение концентрации кальция во времени иллюстрирует рис. 5.29, где показаны зависимости концентраций в точках с координатами x = 2,493 мм, y = 2,493 мм и x = 2,465 мм, y = 2,493 мм вблизи верхней грани образца для различных коэффициентов диффузии. Эти точки расположены на расстоянии x = 0,007 мм и x = 0,021 мм от угла вдоль верхней грани. При увеличении коэффициента диффузии концентрация элемента C, находящегося в твердой фазе, уменьшается.

Варьируя коэффициент диффузии, сравнивали зависимость концентрации A = 1-C в точке, близкой к угловой, от времени с данными эксперимента [55] по содержанию кальция в физиологическом растворе. Минимальное отклонение теории от эксперимента наблюдается при коэффициенте диффузии  $D = 2,6\cdot 10^{-12}$  мм<sup>2</sup>/с. Результаты сравнения теории и эксперимента представлены на рис. 5.30. Эту величину можем считать значением коэффициента диффузии кальция в пористом образце кальцийфосфата. Способ определения эффективного коэффициента диффузии можно использовать и для других элементов.

Результаты подобного типа можно использовать для получения прогноза на длительный срок. Так, к концу 10-й недели расчеты с найденным значением эффективного коэффициента диффузии дают значение концентрации кальция в физиологическом растворе A = 0,791 моль/мм<sup>3</sup>, а за период времени 5 недель – A = 0,663 моль/мм<sup>3</sup>.



Рис. 5.29. Зависимость концентрации в точках в окрестности верхней грани образца от времени. Номера кривых соответствуют разным значениям коэффициента диффузии:  $I - D = 10^{-12}$ ;  $2 - D = 2,5 \cdot 10^{-12}$ ;  $3 - D = 5 \cdot 10^{-12}$  мм<sup>2</sup>/с; сплошные линии – точка, имеющая координаты x = 2,493 мм, y = 2,493 мм; пунктирная линия – точка, имеющая координаты x = 2,465 мм, y = 2,493 мм





Очевидно, что размер сосуда, в котором размещен исследуемый образец, оказывает влияние на процесс растворения. Расчеты показывают, что чем больше размеры сосуда, тем меньше значение концентрации кальция в растворе к одному и тому же моменту времени. При размерах сосуда H = 2,3; 2,5; 2,9 и 3,5 см значение концентрации кальция в физиологическом растворе к 10 недель составит A = 0,997; 0,789; 0,439 и 0,233 моль/мм<sup>3</sup> соответственно. Это связано с тем, что то же количество кальция, попавшее в раствор, распределяется по большему объему. Однако вследствие того, что объем жидкой фазы сказывается на скорости растворения, концентрации зависимость некоторому к фиксированному времени (времени наблюдения) от размера сосуда Н оказывается нелинейной.

### 5.6.4. Механические напряжения в сферолитах в процессе растворения кальцийфосфатных образцов

При экспериментальном исследовании [55] обнаружено, что растворение кальцийфосфатного покрытия происходит в зонах концентратов напряжений, приводящих к разрушению сферолитов. Механическое поведение покрытия во многом определяется его химическим составом и геометрией образца. Из эксперимента невозможно получить значения всех параметров модели, и во многом неясна динамика процесса разрушения, поэтому теоретическое исследование концентрационных напряжений является важным и позволяет в первом приближении оценить время достижения критических напряжений, приводящих к разрушению сферолитов, в зависимости от параметров, контролирующих процесс растворения. Сформулируем модель процесса растворения отдельного сферолита как подмодель в модели растворения фосфата в физиологическом растворе и используем эту модель для оценки возникающих концентрационных напряжений (рис. 5.31).

Для приближенного учета структуры покрытия предположим, что оно состоит из упакованных в ряды сферолитов одинакового размера (рис. 5.31,  $\delta$ ), каждому из которых можно поставить в соответствие точку макроскопического образца (рис. 5.31, a).

На основе [56] имеем

$$C_{i}(x, y, t) = B_{i}f(t/t_{*}),$$
 (5.65)

где  $\tau = t/t_*$ ;  $t_*$  – масштаб, конкретное значение которого не имеет значения, f – некоторая функция времени, например  $f(\tau) = \tau^p$ ;  $B_i$  – зависит от макроразмеров образца, области с физиологическим раствором, эффективного коэффициента диффузии данного элемента и месторасположения сферолита. Если коэффициенты диффузии не зависят от состава, то хорошим приближением будет

$$C_{\rm i}(x,y,t)=B_i\sqrt{\tau}.$$

380



Рис. 5.31. К математической модели растворения кальцийфосфатного покрытия в биологической жидкости и к формулировке диффузионной задачи для отдельного сферолита: условная структура кальцийфосфатного покрытия с выделенными сферолитами, которые соответствуют выбранным точкам (*x*, *y*) макрообразца (*a*), а также отдельный сферолит в разрезе в локальной системе координат (*б*). В расчетах использованы точки с координатами *x*<sub>1</sub> = 2,493 мм, *y*<sub>1</sub> = 2,493 мм, *x*<sub>2</sub> = 2,493 мм, *y*<sub>2</sub> = 2,479 мм, *x*<sub>3</sub> = 2,465 мм, *y*<sub>3</sub> = 2,493 мм, *x*<sub>4</sub> = 2,465 мм, *y*<sub>4</sub> = 2,479 мм

Задача диффузии о перераспределении элементов между сферолитом и физиологическим раствором может быть сформулирована в виде

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_i \cdot r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \tag{5.66}$$

$$r = R_1: C_i = C_{i0},$$
 (5.67)

$$r = R_2$$
:  $C_i = B_i f(\tau)$ , (5.68)

$$t = 0: \quad C_i = C_{i0},$$
 (5.69)

где  $R_1, R_2$  – внутренний и внешний радиусы сферолита;  $D_i$  – коэффициент диффузии элемента в твердой фазе, в общем случае функция всех концентраций. Для малых значений концентраций элементов, поступающих из физиологического раствора, можем принять  $D_i \approx \text{const}$ .

Так как коэффициент диффузии в твердой фазе намного меньше коэффициента диффузии в порах, то задачу диффузии для отдельного сферолита можем считать квазистационарной, т.е. пренебрегаем в уравнении диффузии для сферолита (5.66) производной по времени. Стационарная задача диффузии для отдельного сферолита, следующая из (5.66)–(5.68), имеет точное аналитическое решение

$$C_{i} = \frac{B_{i}f(\tau)R_{2}}{R_{2} - R_{1}} \left(1 - \frac{R_{1}}{r}\right).$$
(5.70)

Формула (5.70) дает распределение концентрации в сферолите в различные моменты времени, которым мы воспользуемся для определения распределения механических напряжений в сферолите.

Для нахождения распределения напряжений в сферолитах в первом приближении используем подход, аналогичный тому, который описан в §§ 5.3.1, 5.4.3, 5.5.2.

В простейшем случае при наличии только одного диффузанта, поступающего из физиологического раствора, и одного элемента, вымываемого из образца:

$$\sum \alpha_{k} (C_{k} - C_{k0}) = \alpha_{A} (C_{A} - C_{A0}) + \alpha_{B} (C_{B} - C_{B0}) = \Delta \alpha (C_{B} - C_{B0}),$$

где  $\alpha_B$  – коэффициент концентрационного расширения диффузанта, поступающего из физиологического раствора;  $\alpha_A$  – коэффициент концентрационного расширения элемента из сферолита. Фактически разность  $\alpha_B - \alpha_A$  отражает различие атомных размеров элементов *B* и *A*.

Чтобы найти распределение  $\sigma_{ij}$  по заданному распределению концентраций, требуется решить задачу о равновесии отдельного сферолита при условии его диффузионного обмена с раствором. В сферически симметричном случае такая задача решена в [58].

Заменяя в этом решении  $\alpha_T (T - T_0)$  на  $(\alpha_B - \alpha_A) (C_B - C_{B0})$ , получим

$$\sigma_{r} = \frac{6E\Delta\alpha}{1-\nu} \left[ \frac{r^{3}-R_{1}^{3}}{r^{3}\left(R_{2}^{3}-R_{1}^{3}\right)} \int_{R_{1}}^{R_{2}} (C_{B}-C_{B0}) r^{2} dr - \frac{1}{r^{3}} \int_{R_{1}}^{r} (C_{B}-C_{B0}) r^{2} dr \right], (5.71)$$

$$\sigma_{\Theta} = \frac{6E\Delta\alpha}{1-\nu} \left[ \frac{2r^{3}-R_{1}^{3}}{2r^{3}\left(R_{2}^{3}-R_{1}^{3}\right)} \int_{R_{1}}^{R_{2}} (C_{B}-C_{B0}) r^{2} dr + \frac{1}{2r^{3}} \int_{R_{1}}^{r} (C_{B}-C_{B0}) r^{2} dr - \frac{(C_{B}-C_{B0})}{2} \right].$$
(5.72)

Подставляя в (5.71) и (5.72) выражение (5.70) и вычисляя интегралы, находим

$$\sigma_{\rm r} = \frac{3\Delta\alpha EB_i f(\tau)}{1-\nu} \left( \frac{R_2 R_1 \left(r^2 - R_1^2\right)}{r^3 \left(R_2 - R_1\right)} - \frac{R_2 R_1 \left(R_2^2 - R_1^2\right) \left(r^3 - R_1^3\right)}{r^3 \left(R_2^3 - R_1^3\right)} \right), \\ \sigma_{\Theta} = \frac{3\Delta\alpha EB_i f(\tau)}{1-\nu} \left( \frac{R_1 \left(2r^2 + R_1^2\right)}{3r^3 \left(R_2 - R_1\right)} - \frac{R_1 R_2 \left(2r^3 + R_1^3\right) \left(R_2 + R_1\right)}{2r^3 \left(R_2^3 - R_1^3\right)} \right).$$

Эти формулы позволяют исследовать влияние параметров, характеризующих различия свойств веществ (диффузанта и материала сферолита) и положение сферолита, на величины компонент тензоров напряжений и время разрушения сферолита. Для оценки времени разрушения сферолита, в принципе, можно выбрать любой из имеющихся в механике критериев, так как любая оценка в рамках данного приближения будет лишь качественной.

Время разрушения сферолита будем оценивать по достижении критического значения σ<sub>\*</sub> максимальными нормальными (радиальными) напряжениями и по достижении σ<sub>\*</sub> средними нормальными (радиальными) напряжениями:

$$\sigma_{r,\max} \ge \sigma_*, \tag{5.73}$$

$$<\overline{\sigma}_{r,sr}>\geq\sigma_*,$$
 (5.74)

где  $\sigma_* = E/20$ .

С целью исследования качественных закономерностей перейдем к безразмерным переменным

$$\xi = \frac{r}{r_*} = \frac{r}{R_2}, \quad \tau = \frac{t}{t_*} = \frac{t}{\left(R_2^2/D\right)}, \quad \overline{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_*} = \frac{\sigma}{3K\alpha}, \quad (5.75)$$

где  $r_*$ ,  $t_*$ ,  $\sigma_*$  – характерные для задачи масштабы. Время t в задаче является параметром, и масштаб  $t_*$  для него может быть выбран произвольно.

В переменных (5.75) уравнения (5.70)-(5.72) примут вид

$$\overline{C} = \frac{B_0 f(\tau)}{(1-\xi_1)} \left( 1 - \frac{\xi_1}{\xi} \right),$$

$$\overline{\sigma}_{r} = 3\overline{\alpha}\gamma B_0 f(\tau) \left( \frac{\xi_1 \left(\xi^2 - \xi_1^2\right)}{\xi^3 (1-\xi_1)} - \frac{\xi_1 \left(1 - \xi_1^2\right) \left(\xi^3 - \xi_1^3\right)}{\xi^3 (1-\xi_1^3)} \right),$$

$$\overline{\sigma}_{\Theta} = 3\overline{\alpha}\gamma B_0 f(\tau) \left( \frac{\xi_1 \left(2\xi^2 + \xi_1^2\right)}{3\xi^3 (1-\xi_1)} - \frac{\xi_1 \left(2\xi^3 + \xi_1^3\right) (1+\xi_1)}{2\xi^3 (1-\xi_1^3)} \right),$$

где  $\xi_1 = \frac{R_1}{R_2}$ ;  $\overline{\alpha} = \Delta \alpha / \alpha_B$ ;  $\gamma = \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu}$ ;  $f(\tau) = \tau^p$ ;  $B_0$  – характеризует

местоположение сферолита в макрообразце;  $\overline{\alpha}$  – различие атомных размеров элементов;  $\xi_1$  – геометрические особенности сферолита.

Далее вычислим средние значения концентраций и радиальной и тангенциальной компонент тензора напряжений

$$\frac{1}{1-\xi_{\mathrm{I}}}\int_{\xi_{\mathrm{I}}}^{\mathrm{I}}\overline{C}(\xi)d\xi, \frac{1}{1-\xi_{\mathrm{I}}}\int_{\xi_{\mathrm{I}}}^{\mathrm{I}}\overline{\sigma}_{r}d\xi, \frac{1}{1-\xi_{\mathrm{I}}}\int_{\xi_{\mathrm{I}}}^{\mathrm{I}}\overline{\sigma}_{\Theta}d\xi.$$

Это приводит к формулам

384

$$\begin{aligned} <\overline{C}> &= \frac{B_0 f(\tau)}{(1-\xi_1)} - \frac{B_0 f(\tau) \xi_1 (\ln 1 - \ln \xi_1)}{(1-\xi_1) \cdot (1-\xi_1)}, \\ <\overline{\sigma}_r > &= \frac{3\overline{\alpha}\gamma B_0 f(\tau)}{(1-\xi_1)} \left( \frac{\xi_1}{(1-\xi_1)} \left( \ln 1 - \ln \xi_1 + \frac{\xi_1^2}{2(1-\xi_1^2)} \right) \right) - \\ &- \frac{\xi_1 (1-\xi_1^2)}{(1-\xi_1^3)} \left( 1-\xi_1 + \frac{\xi_1^3}{2(1-\xi_1^2)} \right) \right), \\ <\overline{\sigma}_{\Theta} > &= \frac{3\overline{\alpha}\gamma B_0 f(\tau)}{(1-\xi_1)} \left( \frac{2\xi_1 (\ln 1 - \ln \xi_1) (\xi_1^2 - 1) + \xi_1^3}{4(1-\xi_1) (\xi_1^2 - 1)} - \\ &- \frac{2\xi_1 (1-\xi_1^2) (\xi_1^2 - 1) + \xi_1^4 (1-\xi_1)}{4(1-\xi_1^3) (\xi_1^2 - 1)} \right). \end{aligned}$$

Фактически величина напряжений, а следовательно, и времени разрушения, зависит от двух параметров:  $\xi_1$  и  $\beta = 3\overline{\alpha}\gamma B_0$ .

В численных оценках принято:  $E = 10^{10}$ , Па, v = 0,3. Это дает  $\gamma = 0,57$ ,  $\tau = 1,08 \cdot 10^{-3}$  (что эквивалентно реальному времени исследования t = 5 недель). Как отмечено выше, в большинстве случаев можно принять P = 1/2.

В качестве иллюстрации на рис. 5.32 представлено распределение концентрации диффузанта (a) и компонент тензора напряжений по радиусу сферолита ( $\delta$ ) в различные моменты времени. Как видно, максимальные радиальные напряжения достигаются на границе сферолита.

Зависимость максимальных радиальных напряжений и концентраций на границе сферолита от времени показана на рис. 5.33, *а*, б.

Если  $f(\tau) = \sqrt{\tau}$ , нормальные напряжения достигают критического значения, при котором происходит разрушение сферолита. Если  $f(\tau) = \tau^{2/3}$  или  $f(\tau) = \tau^{3/2}$ , то нормальные напряжения не достигают критического значения, и сферолит при такой кинетике накопления диффузанта не разрушается или разрушается, но за более длительный период времени (рис. 5.34).



Рис. 5.32. Зависимость концентраций и максимальных нормальных напряжений на границе сферолита в последовательные моменты времени  $1 - \tau = 216$ ;  $2 - \tau = 432$ ;  $3 - \tau = 648$ ;  $4 - \tau = 1\ 080$  (что соответствует реальному времени t = 1, 2, 3, 5 недель),  $\xi_1 = 0,6364$ ,  $\beta = 2,05714$ ,  $f(\tau) = \sqrt{\tau}$ 



Рис. 5.33. Зависимость напряжений (*a*) и концентраций (*б*) на границе сферолита от времени. Сплошные кривые относятся к максимальным величинам,

а пунктирные – к средним: 
$$l - f(\tau) = \sqrt{\tau}$$
;  $2 - f(\tau) = \tau^{\frac{2}{3}}$ ;  
 $3 - f(\tau) = \tau^{\frac{3}{2}}$ ;  $\xi_1 = 0,4286$ ;  $\beta = 2,05714$ 

Зависимость времени разрушения сферолитов от параметров В и  $\xi_1$  для разных критериев представлена на рис. 5.34. Время разрушения  $\tau_f$  по первому критерию (кривая *I*) всегда оказывается выше т<sub>f</sub>, определенного по критерию (II) для средних нормальных напряжений (кривая 2). Время разрушения уменьшается при увеличении параметра β или при увеличении ξ, (что эквивалентно удалению сферолита от угла в, увеличению коэффициента (рис. 5.34, а)), увеличению диффузии размера сферолита (рис. 5.34, б). Качественно результаты в случае и того и другого критериев оказываются одинаковыми. Это говорит о возможности для качественных исследований модели использовать любой критерий разрушения.



Рис. 5.34. Зависимость времени разрушения сферолита от параметров  $\beta$  (*a*) и  $\xi_1$  (*б*): *a* –  $\xi_1$  = 0,4286; *б* –  $\beta$  = 2,057143; *I* – критерий (I); *2* – критерий (II)

Сформулированная математическая модель растворения кальцийфосфатного покрытия в изотоническом растворе хлорида натрия позволяет определить эффективный коэффициент диффузии, а также прогнозировать растворение покрытия и содержание кальция в физиологическом растворе, включая длительные промежутки времени.

#### Заключение

Отметим важность математического моделирования для понимания физических особенностей процессов, которые непосредственно не поддаются наблюдению. Например, модель роста покрытия с подвижной границей раздела фаз позволяет исследовать динамику изменения механических напряжений в окрестности границы раздела «подложка – растущее покрытие», что невозможно в эксперименте. Однако результат численного исследования для момента времени, соответствующего времени наблюдения в эксперименте, вполне с ним сопоставим и даже позволяет давать некоторые рекомендации. При исследовании массообменных процессов между частицей, разлагающейся в электромагнитном поле, и окружающей ее жидкостью выявлена одна из возможных причин разрушения частицы, на которую следует обратить внимание. Повидимому, более аккуратный подход к моделированию кинетики разложения и диффузии в порах частицы позволит выявить и проанализировать и иные причины. Модели растворения кальцийфосфатных образцов и покрытий, в том числе многослойных, в физиологическом растворе с учетом структурных особенностей и внутренних механических напряжений, несмотря на обилие нечетко определенных параметров, позволяют делать прогноз на достаточно длительное время. На основе одной из моделей предложен способ оценки коэффициентов диффузии и определен коэффициент диффузии кальция в пористом материале. Подобные подходы можно использовать и для определения иных физических и кинетических параметров.

#### Литература

- 1. Руднев В.С., Яровая Т.П., Килин К.Н., Малышев И.В. Плазменноэлектролитическое оксидирование вентильных металлов в электролитах с соединениями Zr(IV) // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 4. С. 380–386.
- 2. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. // Труды Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина. 1985. № 185. С. 54.

#### Глава 5. Моделирование физико-механических процессов

- 3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 1983. 400 с.
- 4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия : учеб. для хим. специальностей вузов / под ред. А.Г. Стромберга. М. : Высш. шк., 1999. 527 с.
- 5. Семиохин И.А. Физическая химия : учеб. М. : Изд-во МГУ, 2001. 272 с.
- 6. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М. : Наука, 1976. 488 с.
- 7. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л. : Химия, 1991. 128 с.
- Дорофеева Т.И. Моделирование начальных стадий формирования барьерного слоя на границе «электрод – раствор» при высоковольтном импульсном воздействии : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2006. 193 с.
- 9. Мамаева В.А. Физико-химия процессов на границе раздела фаз при высокоэнергетическом импульсном воздействии : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 310 с.
- 10. Xuetong Sun, Zhaohua Jiang, Shigang Xin, Zhongping Yao. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containg α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy // Thin solid films. 2005. Nº 471. P. 194–199.
- 11. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М. : Изд-во Академии наук СССР, 1952. 534 с.
- 12. Назаренко Н.Н., Князева А.Г. Теоретическое исследование физикохимических процессов в электролитической ванне при нанесении кальцийфосфатных покрытий микродуговым методом // Химическая физика. 2008. Т. 27, № 9. С. 77–85.
- 13. Назаренко Н.Н., Князева А.Г. Моделирование процессов в электролитической ванне при нанесении кальцийфосфатных покрытий на титановую пластину микродуговым методом // Математическое моделирование. 2009. Т. 21, № 1. С. 92–110.
- 14. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1975. 336 с.
- 15. Журавлёв В.А. Затвердевание и кристаллизация сплавов с гетеропереходами (физические основы, теория, эксперименты, практика). Москва ; Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика» ; Институт компьютерных исследований, 2006. 560 с.
- 16. Саттерфилд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе / пер. с англ. М. : Химия, 1976. 240 с.

- 17. Александров Л.Н. Кинетика образования и структуры твердых слоев. Новосибирск : Наука, 1972. 228 с.
- 18. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные покрытия. М. : Химия, 1989. 240 с.
- 19. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. : Наука, 1987. 502 с.
- 20. Булычев С.И., Фёдоров В.А., Данилевский В.П. Кинетика формирования покрытия в процессе микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 6. С. 53–59.
- 21. Колобов Ю.Р., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Легостаева Е.В., Шашкина Г.А., Хлусов И.А., Братчиков А.Д., Ерошенко А.Ю., Поженько Н.С., Шашкин А.Б. Биокомпозиционный материал с высокой совместимостью для травматологии и ортопедии // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 4. С 2–8.
- 22. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М. : Машиностроение, 1990. 384 с.
- 23. Арутюнян Н.Х., Манжиров А.В., Наумов В.Э. Контактные задачи механики растущих тел. М. : Наука, 1991. 176 с.
- 24. *Манжиров А.В., Михин М.Н.* Методы теории функций комплексного переменного в механике растущих тел // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2004. № 4 (34). С. 82–98.
- 25. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981. 296 с.
- 26. Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). М.: Наука, 1996. 304 с.
- 27. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // УФН. 1998. Т. 168, № 10. С. 1083–1116.
- 28. Шелымагин П.В. Анализ термоупругих двухэтапных фазовых превращений в сплавах с памятью формы : дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2004. 116 с.
- 29. Мовчан А.А., Мовчан И.А. Одномерная микромеханическая модель нелинейного деформирования сплавов с памятью формы при прямом и обратном термоупругих превращениях // Механика композитных материалов и конструкций. 2007. Т. 13, № 3. С. 297–322.
- 30. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М. : Энергоатомиздат, 1984. 194 с.

#### Глава 5. Моделирование физико-механических процессов

- 31. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М. : Мир, 1964. 517 с.
- 32. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М. : Наука, 1977. 400 с.
- Князева А.Г. Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск : Издво ТГУ, 1997. 146 с.
- 34. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М. : Наука, 1964. 5445 с.
- 35. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Хлусов И.А., Поженько Н.С., Карлов А.В. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 123–126.
- 36. *Назаренко Н.Н., Князева А.Г.* Оценка напряжений в растущем покрытии // Мезомеханика. 2011. Т. 14, № 5. С. 71–77.
- 37. *Краткий* справочник по химии / ред. О.Д. Куриленко. М. : Мир, 1982. 435 с.
- 38. Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей. Томск : Изд-во ТПУ, 2007. 149 с.
- 39. Карлов А.В., Шахов В.И. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск : STT, 2001. 480 с.
- 40. *Князева А.Г., Назаренко Н.Н.* Оценка средних механических напряжений в растущем покрытии // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 11, № 5. С. 35–40.
- 41. Кряжева Е.Г., Легостаева Е.В. Влияние электрофизических параметров микродугового оксидирования на физико-механические свойства кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана // Физика и химия высокоэнергетических систем : сб. материалов VI Всерос. конф. молодых ученых, 14–17 апреля 2010 г., г. Томск. Томск : ТМЛ-Пресс, 2010. С. 402–406.
- 42. Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане // Перспективные материалы. 2005. № 1. С. 41–46.
- 43. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
- 44. *Леонова Л.А*. Термодинамика образования гидроксиапатита // В мире научных открытий. 2010. № 4–6. С. 18–21.

- 45. URL: http://www.vactekh-holod.ru/usefull\_heatCapasity.shtml
- 46. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей инженерные методы расчёта. М. : Химия, 1966. 537 с.
- 47. URL: http://www.temperatures.ru/pages/temperaturnyi\_koefficient\_lineinogo\_rasshireniya
- 48. URL: http://www.alhimik.ru/sprav/tab23.htm
- 49. URL: http://www.o8ode.ru/article/answer/pnanetwater/vyazkost.htm
- 50. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М. : Химия, 1977. 272 с.
- 51. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. : Наука, 2005. 204 с.
- 52. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu., Khlusov I.A., Kashin O.A. The Structure and Physical and Mechanical Properties of a Novel Biocomposite Material, Nanostructured Titanium–Calcium-Phosphate Coating // Composite Interfaces. 2009. № 16. P. 535–546.
- 53. Кузнецов Ю.Ф. Биоритмы человека. М. : Амрита-Русь, 2006. 384 с.
- 54. Шаркеев Ю.П., Князева А.Г., Легостаева Е.В., Назаренко Н.Н., Хлусов И.А. Экспериментальное и теоретическое исследование деградации имплантатов с микродуговым кальцийфосфатным покрытием в биологической среде // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1, № 11. С. 429–436.
- 55. Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Шашкина Г.А. Морфология и физико-химические параметры микродуговых кальцийфосфатных покрытий при растворении в биологической жидкости // Сборник научных трудов Российской школы-конференции молодых ученых и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения». Белгород, 25 сентября – 1 октября 2006 г. Белгород : Изд-во БелГУ, 2006. С. 195–200.
- 56. Назаренко Н.Н., Князева А.Г., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. Моделирование диффузионных процессов в имплантатах при взаимодействии с физиологическим раствором // Сборник материалов Третьей Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». 24–27 апреля. Томск, 2007. С. 186–188.
- 57. *Назаренко Н.Н., Князева А.Г.* Теоретическое исследование процесса растворения покрытия в физиологическом растворе // Фундаментальные проблемы материаловедения. 2007. Т. 3, № 4. С. 28–32.
- 58. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М. : Наука, 1975. 576 с.

# Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

# 6.1. Методика моделирования граничной области кость – покрытие – имплантат (эндопротез)

В настоящее время при лечении заболеваний и дефектов опорно-двигательной системы в травматологии и ортопедии широко используются металлические имплантаты, на поверхность которых наносят кальцийфосфатные покрытия [1]. Это позволяет существенно улучшить их биологические свойства [1-4] и обеспечивает надежную фиксацию имплантата за счет интенсивного врастания костной ткани в его поверхность [5]. Одним из таких имплантатов является эндопротез тазобедренного сустава [1, 6-8]. Нанесение покрытия на ножку эндопротеза приводит к изменению условий механического взаимодействия на границе раздела «кость – имплантат» и в общем случае может влиять на отклик всей системы «сустав – эндопротез – бедренная кость». Таким образом, исследование поведения кальцийфосфатных покрытий при механическом нагружении является важной задачей как само по себе, так и для изучения отклика всей системы в целом. Детальное экспериментальное и клиническое изучение этого вопроса связано со значительными временными и финансовыми затратами и часто не представляется возможным. В связи с этим исследование отклика кальцийфосфатных покрытий при механическом нагружении в данной работе производилось численно на основе метода МСА [9-11]. В качестве механического нагружения рассматривался сдвиг, поскольку большую часть времени покрытие испытывает нагрузку именно этого типа.

Кальцийфосфатные материалы представляют собой широкий класс соединений, в состав которых входят ионы кальция и фос-

фора. Они могут быть представлены биостеклами, биокерамикой, ситаллами (стеклокерамикой) и композитами. Наибольший интерес для медицины представляют кальцийфосфатные материалы. относящиеся к группе естественных метаболитов кости, которые обладают высокой биосовместимостью, не вызывают отрицательных аллергических, иммунологических реакций, не обладают канцерогенными и мутагенными эффектами, хорошо интегрируются с костной тканью [1-5]. Таким образом, эти материалы являются идеальным инструментом для разработки ортопедических и стоматологических имплантатов. Однако при всей широте использования кальцийфосфатных материалов остаются актуальными вопросы выбора их конкретной формы и типа, связанные с кристаллическим и химическим составом. Химический состав металлических имплантатов и покрытий в значительной степени определяет скорость врастания в них костной ткани. Актуальными также остаются выбор способа нанесения покрытия и изучение поведения имплантатов с покрытиями разного состава в организме [1, 2].

Одним из основных факторов, ограничивающих использование кальцийфосфатных покрытий при изготовлении имплантатов, несущих нагрузку, являются их относительно слабые прочностные свойства (высокая хрупкость, низкая ударная прочность и малая прочность на растяжение) [1]. В связи с этим кальцийфосфатные покрытия используются в сочетании с металлической подложкой, которая обладает необходимыми биомеханическими свойствами.

Механическое поведение покрытия во многом определяется его химическим составом и содержанием микроэлементов [1, 2], которое может быть различным в зависимости от способа его нанесения. Получаемые покрытия относятся к композиционным материалам с различным содержанием кальция, фосфора и соединений на их основе. Экспериментальное и клиническое исследование проблемы возможно только в лабораторных условиях и требует значительных финансовых и временных затрат. Теоретическое исследование проблемы представляется весьма важным, так как позволяет детально в динамике исследовать распределение напряжений и деформаций в системе, оценить процессы генерации повреждений и их развития и, в конечном счете, сформулировать необходимые требования к составу и механическим свойствам основного материала и покрытия.

Таким образом, в первой части данного параграфа ставилась цель разработать методику расчета характеристик механического поведения имплантатов с микродуговыми кальцийфосфатными покрытиями с различным содержанием и распределением кальция в условиях механического нагружения методом подвижных клеточных автоматов (MCA) [12].

Исследуемый образец, соответствующий сборке «титан – плотное кальцийфосатное покрытие – кортикальная кость», представлен на рис. 6.1. Линейные размеры образца составляют 173,2 × 320 мкм. Толщина титанового слоя – 27,2 мкм, кальцийфосфатного покрытия – 103,9 мкм, костного слоя – 42,1 мкм. Диаметр подвижного клеточного автомата составлял 2,8 мкм. На границах раздела между материалами задавались условия идеального контакта. По горизонтальной оси использовались периодические граничные условия.

Задача решалась в условиях плоского деформированного состояния. Нагружение осуществлялось движением в горизонтальном направлении всех автоматов верхнего слоя образца (соответствующих титановому имплантату) при жестком закреплении автоматов нижнего слоя образца, параметры которых соответствовали свойствам кости. На начальном этапе скорость движения автоматов верхнего слоя нарастала по линейному закону от 0 до 0,5 м/с, а затем оставалась постоянной. Такая схема использовалась для устранения динамических эффектов и обеспечения плавного выхода процесса деформирования образца на квазистационарный режим. Максимальная величина деформации сдвига моделируемой системы  $\gamma$  составляла 3,219·10<sup>-3</sup>.

В данной модели предполагается, что покрытие представляет собой не химическое соединение, а композит, смесь различных фаз кальция, фосфора и их соединений, между которыми существуют только адгезионные и молекулярные связи. С целью проведения расчетов в данном параграфе принято, что покрытие представляет собой материал, в состав которого входят ионы только кальция и фосфора (их смесь). Влияние других элементов в работе не анализировалось. В этом случае для каждого элементарного объема внутри покрытия справедливо равенство

$$\eta_{\rm Ca} + \eta_{\rm P} = 1, \qquad (6.1)$$

где  $\eta_{Ca}$  и  $\eta_P$  – массовые доли кальция и фосфора.



Рис. 6.1. Начальная структура моделируемого образца и схема его нагружения



Рис. 6.2. Типы распределения кальция по глубине покрытия. Кривые соответствуют соотношениям (6.2)–(6.5)
В зависимости от способа нанесения покрытия, а также от условий и времени его функционирования распределение «элементов» в нем может быть различным. Сравнительные расчеты проводились для четырех типов распределений (рис. 6.2):

$$\eta_{\rm Ca} = \eta_0 \,, \tag{6.2}$$

$$\eta_{Ca} = \frac{\eta_h - \eta_0}{h} x + \eta_0, \qquad (6.3)$$

$$\eta_{Ca} = \eta_0 \left(\frac{\eta_h}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{h}},\tag{6.4}$$

$$\eta_{Ca} = b \cdot \left(\eta_{max} - \eta_0\right) \cdot Erf\left(\frac{x}{h \cdot a}\right) \cdot Exp\left(-\frac{x^2}{\left(h \cdot a\right)^2}\right) + \eta_0, \qquad (6.5)$$

где  $Erf(x) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{x} Exp(-y^2) dy$ ;  $\eta_0 = 0,9$ ,  $\eta_h = 0,1$  для (6.2)–(6.4) и

 $\eta_0 = 0,1$  для (6.5); b = 2,3716; a = 0,55;  $\eta_0$  и  $\eta_h$  – массовые доли кальция в покрытии на границах раздела «имплантат – покрытие» и «покрытие – кость»;  $\eta_{max}$  – максимальная величина массовой доли кальция в покрытии; h – толщина покрытия. Полагалось, что массовая доля кальция в покрытии  $\eta_{Ca}$  изменяется от 0,9 до 0,1.

Распределения вида (6.3)–(6.5) формально соответствуют различному времени диффузионного взаимодействия имплантата с покрытием и модельной биологической жидкостью в модели [13] или различному времени пребывания имплантата в организме. В численной модели покрытие состояло из 14 слоев (рис. 6.1), толщина каждого из которых составляла 13,7 мкм. Массовая доля кальция внутри каждого слоя считалась постоянной, но менялась скачком от слоя к слою и определялась в соответствии с типом распределения (6.2)–(6.5).

Основными параметрами неоднородного материала в модели являются массовые доли (концентрации) элементов, входящих в состав материала покрытия. При использовании MCA, равно как и при расчете эффективных характеристик композиционного материала, мы должны принять предположение о том, что реальный размер неоднородностей (включений) много меньше размера автомата, что позволяет применять разного рода осреднения, известные в механике. Полагаем, что в пределах каждого автомата «элементы» (кальций и фосфор) распределены непрерывно. Значения материальных характеристик, в частности упругих модулей и истинной плотности, зависят от значения концентраций, приписываемых каждому данному автомату, и меняются скачком при переходе к соседнему автомату. Эффективные значения свойств каждого автомата могут быть рассчитаны различным образом в зависимости от взаимного расположения структурных элементов, от их размеров, формы и от соотношения свойств каждого элемента [14–17].

На сегодняшний день не существует достаточно точных методик оценки упругих свойств подобных материалов на основе известного содержания в них элементов и фаз. Для проведения модельных расчетов эффективные значение модуля упругости и истинная плотность материала  $\rho$  в слое II (соответствующем покрытию (рис. 6.1)) вычислялись в приближении Фойгта [18]  $E_V$ ,  $\rho_V$  и Рейса [19]  $E_R$ ,  $\rho_R$  по следующим формулам:

$$E_V = E_{\rm Ca} \eta_{\rm Ca} + E_P \eta_P \,, \tag{6.6}$$

$$\frac{1}{E_R} = \frac{\eta_{Ca}}{E_{Ca}} + \frac{\eta_P}{E_P}, \qquad (6.7)$$
$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_R} = \frac{1}{\rho_V} = \frac{\eta_{Ca}}{\rho_{Ca}} + \frac{\eta_P}{\rho_P},$$

где  $E_{Ca}$  и  $E_{P}$  – модули упругости элементов кальция и фосфора;  $\eta_{Ca}$  и  $\eta_{P}$  – массовые доли кальция и фосфора. Значения этих величин представлены в табл. 6.1.

Формулы (6.6) получаются в предположении об однородности локальной деформации, формулы (6.7) – в предположении об однородном локальном напряжении. Осреднение Рейса будет выполняться точно для одноосного растяжения образца, составлен-

ного из монокристаллических слоев, перпендикулярных к направлению растяжения, поскольку в таком образце напряженное состояние будет однородно. Аналогично осреднение Фойгта будет выполняться точно для образца с монокристаллическими слоями, параллельными направлению действия нагрузки. Случайная же ориентация структурных элементов будет приводить к макроскопическим осредненным модулям, группирующимся около предельных оценок, соответствующих подходам Фойгта и Рейса. К более сложным формулам приводит учет в оценках характера границ раздела, формы и размеров включений и т.п. В работе Хилла [17] на основе энергетических соображений показано, что для реального значения модуля справедлива оценка

$$E_R \le E \le E_V \, .$$

Таблица 6.1

Значения механических ха	рактеристик элементов
--------------------------	-----------------------

E <sub>Ca</sub>	28 ГПа [20]	$\rho_{Ca}$	1 550 кг/м <sup>3</sup> [20, 22]
$E_P$	1 ГПа* [21, 23]	$\rho_P$	1 820 кг/м <sup>3</sup> [22]

<sup>\*</sup> Величина получена путем пересчета из модуля всестороннего сжатия. В данной работе полученная величина была принята равной 0,1 от ее расчетного значения в связи с большим разбросом значений модуля всестороннего сжатия в литературе. Кроме того, это также позволит нагляднее отразить тенденции, возникающие при существенной разнице в упругих характеристиках элементов, составляющих покрытие.

Таким образом, принимая осреднения Рейса и Фойгта, мы имеем нижнюю и верхнюю оценку распределения эффективных значений упругих свойств по глубине покрытия для разных видов распределения (6.2)–(6.5) кальция (рис. 6.3). В рамках метода МСА различную ориентацию отдельных элементов можно учесть, присваивая различным автоматам разные свойства, рассчитанные в приближении Фойгта (6.6) или Рейса (6.7). Возможность использования оценок типа (6.6) и (6.7) основана на широком применении таковых для оценок эффективных коэффициентов диффузии элементов в гомогенных материалах, теплофизических свойств [14, 24, 25]. Функции отклика автоматов, соответствующих всем слоям покрытия, приняты линейными, что соответствует хрупкому поведению материала [1], и справедливо для небольших величин деформации модельного образца, работающего в области упругости. Это справедливо и для композиционного или многокомпонентного материала: если поведение каждого из компонентов описывается законом Гука, то и весь композиционный материал будет описываться законом Гука [15, 17]. Закон Гука при сдвиге

$$\tau_{xv} = G\gamma = 2G\varepsilon_{xv},$$

где G – модуль упругости материала при сдвиге;  $\gamma$  – относительный сдвиг;  $\varepsilon_{xy}$  – сдвиговая деформация.



Рис. 6.3. Распределения эффективных значений модуля упругости *E* по глубине покрытия *h* в приближениях Фойгта (Vi) и Рейса (Ri) для различных видов распределения кальция *i* (пояснения в тексте)

Предел прочности для материала каждого из слоев покрытия был принят равным 400 МПа. Такой выбор исключал возможность возникновения повреждений при использованных условиях нагружения и величинах относительного сдвига. Коэффициент Пуассона для всех слоев материала покрытия был принят равным 0,34. Функции отклика для автоматов, соответствующих кортикальной кости и титановому имплантату, представлены на рис. 6.4. Там же обозначен диапазон изменения функций отклика автоматов покрытия, отражающий интервал изменения его прочностных и упругих свойств. Данные о физико-механических характеристиках кортикальной кости и титанового имплантата взяты из [1, 26–29].



Рис. 6.4. Функции отклика для автоматов, соответствующих кортикальной кости (1), титановому имплантату (2) и кальцийфосфатному покрытию (3, диапазоны их изменения)

Распределения напряжений и деформаций в системе «имплантат – покрытие – кость» анализировались в условиях чистого сдвига. По высоте образца распределение получается следующим образом. Находятся значения напряжений и деформаций для автоматов *i*, *i*+1,..,*i*+21, равномерно распределенных по высоте системы с шагом по пространству h = 7,3 мкм (равному расстоянию между центрами автоматов) и лежащих на вертикальной линии, проходящей через середину образца. Фрагмент образца с автоматами, в которых рассчитывались искомые характеристики, представлен на рис. 6.5. Отклонением центров автоматов от вертикальной линии – 1,4 мкм (половина диаметра автомата), обусловленным их плотной упаковкой, пренебрегали в силу однородного распределения искомых величин в направлении оси Х. Далее значения искомой функции между соседними точками интерполировались линейной зависимостью

$$f(y,x) = f(y) = k \cdot y + b$$
,  
где  $h \cdot i < y < h \cdot (i+1);$   $h = y_{i+1} - y_i = \text{const};$   $k = \frac{(f_i - f_{i+1})}{(y_i - y_{i+1})};$ 

$$b = f_i - \frac{(f_i - f_{i+1})}{(y_i - y_{i+1})} \cdot y_i .$$



Рис. 6.5. Расположение автоматов, в которых рассчитывались сдвиговое напряжение и деформация, по высоте образца для его фрагмента

В области, соответствующей титановому имплантату ( $y \in [0; 27.2]$ ), искомые величины находились для 3 автоматов, в области, соответствующей покрытию ( $y \in [27.2; 131.1]$ ), – для 14, и в области, соответствующей кости ( $y \in [131.1; 173.2]$ ), – для 5 автоматов. Каждому из 14 слоев покрытия с разными эффективными значениями упругих характеристик соответствовал один автомат, который располагался точно по середине высоты слоя. Автоматы, находящиеся по разные стороны границ раздела «имплантат – кость» и «кость – покрытие», были равноудалены от нее. Определение компонент тензора напряжений в каждом из автоматов в методе МСА производилось на основе методики, описанной в [30].

### 6.2. Оценка механических свойств покрытий с различным распределением кальция по глубине

При рассмотренной схеме нагружения (см. § 6.1) однородный образец испытывает деформацию сдвига  $\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \frac{U_x}{Y}$ , где  $U_x$  – заданное смещение на верхней грани; У- высота образца, а также поворот на угол  $\theta_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \frac{U_x}{Y}$  [31, 32]. В случае слоистого композиционного материала задача может быть решена аналитически, поскольку напряжение сдвига будет и в этом случае одинаковым по всему образцу:  $\tau_{xy} = 2\overline{G}\varepsilon_{xy} = \overline{G}\frac{U_x}{V}$ , где  $\overline{G}$  – эффективный модуль сдвига, определяемый по Рейсу. Тогда деформация в каждом слое і определяется по формуле  $\varepsilon_{xy}^{i} = \frac{\tau_{xy}}{2G^{i}}$ , где  $G^{i}$  – модуль сдвига материала этого слоя. В данной работе эта задача решалась численно с помощью метода МСА, поскольку основной целью работы является построение методики моделирования более сложных практических задач. Наличие аналитического решения позволяет оценить точность применяемого метода и всей методики в целом.

Анализ результатов моделирования показал, что однородное поле сдвиговых напряжений характерно для модельного образца при каждом из распределений (6.2)–(6.5). Изменение величины сдвиговых деформаций происходит лишь по высоте образца, и всем точкам с одинаковой ординатой соответствует одна и та же величина сдвиговых деформаций. Данное обстоятельство говорит о хорошем качественном соответствии результатов моделирования и теоретических оценок [31, 32]. Величины сдвиговых напряжений в приближениях Фойгта и Рейса, полученные из численного эксперимента, представлены в табл. 6.2. Видно, что для обоих приближений величины напряжений сдвига  $\tau_{V2}$  и  $\tau_{R2}$  растут пропорционально относительному сдвигу системы  $\gamma = 2\varepsilon_{xv}$ .

Таблица 6.2

	Сдвиговые напряжения в МПа							
Относительный	Распределение		Распределение		Распределение		Распределение	
сдвиг ү	(6.2)		(6.3)		(6.4)		(6.5)	
	$\tau_{V2}$	$\tau_{R2}$	$\tau_{V3}$	$\tau_{R3}$	$\tau_{V4}$	$\tau_{R4}$	$\tau_{V5}$	$\tau_{R5}$
$1,531 \cdot 10^{-3}$	15,95	6,66	8,72	1,92	10,44	2,52	8,18	1,77
$2,375 \cdot 10^{-3}$	24,75	10,34	13,56	2,99	16,18	3,9	12,68	2,74
$3,219 \cdot 10^{-3}$	33,4	13,99	18,37	4,07	21,93	5,26	17,19	3,71

Сдвиговые напряжения систем с различным распределением кальция по покрытию при относительном сдвиге у

Примечание.  $\tau_{Vi}$  – напряжения в приближении Фойгта (верхняя оценка),  $\tau_{Ri}$  – в приближении Рейса (нижняя оценка);  $i = \{2,3,4,5\}$  соответствует различным типам распределения кальция в покрытии (6.2)–(6.5).

Для *однородного* распределения кальция по покрытию (6.2) коэффициенты пропорциональности между напряжениями сдвига ( $\tau_{V2}$  и  $\tau_{R2}$ ) и его величиной равны  $G_{V2} = 10,4$  ГПа и  $G_{R2} = 4,3$  ГПа (см. табл. 6.2).

Распределение сдвиговой деформации по высоте образца представлено на рис. 6.6 при различных относительных сдвигах системы для *однородного* распределения кальция по покрытию. Для данного распределения характерны постоянные величины сдвиговой деформации внутри каждой из областей I, II, III и скачки величины сдвиговой деформации на границах раздела между ними. Разброс значений сдвиговых деформаций в покрытии, обусловленный выбранными приближениями, можно оценить по диапазону значений между кривыми  $\gamma_{Vi}$  и  $\gamma_{Ri}$  в области покрытия. Интервал между кривыми увеличивается с ростом относительного сдвига системы.



Рис. 6.6. Распределение сдвиговой деформации  $\varepsilon_{xy}$  по высоте образца lпри различных относительных сдвигах системы для распределения (6.2) кальция по покрытию в приближении Фойгта (*Vi*) и Рейса (*Ri*); *i* = 1 соответствует относительному сдвигу системы  $\gamma = 1,531 \cdot 10^{-3}$ ; *i* = 2 –  $\gamma = 2,375 \cdot 10^{-3}$ ; *i* = 3 –  $\gamma = 3,219 \cdot 10^{-3}$ 



Рис. 6.7. Распределение сдвиговой деформации  $\varepsilon_{xy}$  по высоте образца lпри различных относительных сдвигах системы для распределений (6.3) – (a) и (6.4) – ( $\delta$ ) кальция по покрытию в приближении Фойгта (Vi) и Рейса (Ri); i = 1 соответствует относительному сдвигу системы  $\gamma = 1,531 \cdot 10^{-3}$ ;  $i = 2 - \gamma = 2,375 \cdot 10^{-3}$ ;  $i = 3 - \gamma = 3,219 \cdot 10^{-3}$ 

Величины напряжений сдвига в образце для распределений (6.3) и (6.4) кальция по покрытию также представлены в табл. 6.2. Для них характерны те же тенденции, что и для распределения (6.2). В отличие от распределения (6.2), сдвиговые деформации изменяются по глубине покрытия (рис. 6.7). Так, в случае распределений (6.3) и (6.4) деформация сдвига в покрытии возрастает от ее минимального значения на границе раздела «имплантат – покрытие» до максимального на границе раздела «покрытие – кость» (рис. 6.7). Для распределения (6.4) деформации сдвига несколько выше, чем для распределения (6.3). В частности, их максимальные значения на границе областей II и III различаются на 20–25%.

Для распределения кальция (6.5), в отличие от распределений (6.3) и (6.4), характерно немонотонное возрастание сдвиговых деформаций по глубине покрытия (рис. 6.8). Точка минимума для сдвиговых напряжений соответствует точке в покрытии с максимальным значением модуля сдвига для данного распределения кальция и лежит на глубине 42 мкм (рис. 6.3). Максимальное значение сдвиговых деформаций при этом достигается на границе «имплантат – покрытие», а не на границе «покрытие – кость», как в случае распределений (6.3) и (6.4).



Рис. 6.8. Распределение сдвиговой деформации  $\varepsilon_{xy}$  по высоте образца lпри различных относительных сдвигах системы для распределения (6.5) кальция по покрытию в приближении Фойгта (*Vi*) и Рейса (*Ri*); i = 1 соответствует относительному сдвигу системы  $\gamma = 1,531 \cdot 10^{-3}$ ;  $i = 2 - \gamma = 2,375 \cdot 10^{-3}$ ;  $i = 3 - \gamma = 3,219 \cdot 10^{-3}$ 

Анализ напряжений сдвига, возникающих в образцах при относительном сдвиге  $\gamma = 3,219 \cdot 10^{-3}$ , показал, что наибольшие значения сдвиговых напряжений, как в приближении Фойгта, так и в приближении Рейса, достигаются в образце с однородным распределением кальция (6.2) (см. табл. 6.2). Для образца с распределением кальция (6.5) характерны наименьшие значения верхних и нижних оценок сдвиговых напряжений по отношению к образцам с другими видами распределений кальция. Такая же закономерность прослеживается и для абсолютной величины интервала изменения напряжений сдвига для этих распределений.

По-видимому, распределение кальция (6.2) является крайне нежелательным для системы «имплантат – покрытие – кость» вследствие того, что приводит к значительно большим (от 50% и более) сдвиговым напряжениям в образце при тех же сдвиговых деформациях, чем распределения (6.3)–(6.5).



Рис. 6.9. Распределение сдвиговой деформации  $\varepsilon_{xy}$  по высоте образца *l* для различных типов *i* распределения кальция по покрытию при относительном сдвиге системы  $\gamma = 3,219 \cdot 10^{-3}$  в приближении Фойгта (*Vi*) и Рейса (Ri); *i* = 2 соответствует распределению кальция (6.2), *i* = 3 – (6.3), *i* = 4 – (6.4), *i* = 5 – (6.5)

Для исследования неоднородности распределения сдвиговых деформаций по образцу при постоянной величине относительного сдвига системы  $\gamma = 3,219 \cdot 10^{-3}$  построена зависимость сдвиговой деформации  $\varepsilon_{xy}$  от координаты для всех видов распределения кальция по покрытию (рис. 6.9). Можно видеть, что для образца с распределением кальция (6.4) характерны наибольшие верхние и нижние оценки сдвиговых деформаций, а для образца с распределением (6.3) – наименьшие. Для распределения (6.5), в отличие от других распределений, значительные сдвиговые деформации возникают на двух границах раздела (областей I, II, III), а не на одной (между областями II и III).

Таким образом, на основе метода МСА разработан подход, позволяющий находить сдвиговые компоненты тензора напряжений и деформаций в элементарном объеме образца при различных распределениях элементов по покрытию. Результаты моделирования хорошо согласуются с аналитическими результатами для простейших распределений. Задание различных видов распределения элементов по покрытию, близких к тем, которые соответствуют распределениям для разных способов нанесения покрытия или разному времени его пребывания в организме, дает возможность прогнозирования механического поведения системы «имплантат – покрытие – кость». В частности, существует возможность оценить разброс упругих свойств, а также деформаций и напряжений сдвига в системе в зависимости от его состава.

# 6.3. Моделирование покрытий с учетом их пористого строения

Анализ литературных данных по пористой структуре покрытий показывает, что наиболее широкое практическое применение в медицине получили покрытия с унимодальным и бимодальным распределением размеров пустот (пор). Пустоты как первого, так и второго максимума обычно характеризуются отсутствием у них какой-то одной преимущественной пространственной ориентации [1, 33], и для модельных расчетов, в качестве простейшего случая, можно считать, что они имеют сферическую форму. Размеры пустот, как правило, различаются в 2–5 раз. В силу множественных технологических режимов нанесения покрытий они могут содержать различное число пор первого и второго максимумов. Таким образом, на данном масштабном уровне кальцийфосфатное покрытие представляет собой уже некоторую конструкцию, на механическое поведение которой оказывают влияние параметры ее структуры.

Известно, что структура порового пространства существенно влияет на физико-механические свойства пористых материалов. Если заранее известна форма пор (или пустот), а их распределение в пространстве является периодическим, то для определения упругих характеристик материала можно воспользоваться теориями осреднения, суть которых сводится к интерпретации реального пористого тела (конструкции) как анизотропной сплошной среды и отысканию ее эффективных модулей упругости. В случае же существенно непериодического распределения пор в пространстве методы осреднения дают зависимости эффективных упругих модулей лишь от общей пористости, причем, как правило, эти зависимости достаточно точно могут описывать поведение лишь в узких интервалах пористости. Но самое главное, что перечисленные методы не позволяют оценить характер разрушения образцов и их отклик после генерации даже первых повреждений. В связи с вышеизложенным актуальными представляются прямое численное моделирование поведения пористых материалов при заданном нагружении и определение закономерностей их деформации и разрушения как при унимодальном, так и более общем бимодальном распределении пустот по размерам.

### 6.3.1. Структурные элементы покрытия с порами одного размера

Типичная структура микродуговых кальцийфосфатных покрытий представлена на рис. 6.10, *а*. Основными элементами структуры кальцийфосфатных покрытий являются сферолиты и чешуйчато-осколочные элементы, которые формируют слоистую структуру покрытия. Сферолиты имеют внутренние полости, переходящие в глубокие поры сферической формы, не связанные между собой. Покрытия характеризуются достаточно развитой пористостью, при этом в них отсутствуют сквозные поры. В исходном состоянии наибольшее количество сферолитов имеет средний диаметр порядка 6,6–10 мкм (диапазон его изменения от 2 до 20 мкм), размер пор и осколков варьируется от 1 до 12 мкм и преимущественно составляет 2–4 мкм. Толщина покрытия при микродуговом нанесении обычно 50–80 мкм [3, 4].



Рис. 6.10. Структура покрытий: *а* – РЭМ-изображения кальцийфосфатных покрытий в исходном состоянии; *б* – модельный сферолит

При такой структуре покрытия оно характеризуется порами двух типов: поры внутри сферолита и пустоты между сферолитами. Последний вид пористости присутствует всегда, даже в случае плотной упаковки сферолитов. Результаты исследований авторов [34-36] показали существование зависимости прочностных и деформационных свойств материала от формы и размеров пор. образом, корректного моделирования лля Таким пористых материалов следует учесть указанные характеристики пористости в модели. Данные по морфологии и размерам пор этого типа в литературе отсутствуют. В связи с этим проведем аналитическую оценку формы и размеров пор между сферолитами.

Предположим, что все сферолиты покрытия и поры в них имеют одинаковую форму (сфера) и размер (радиус сферолита и пор). Представим покрытие толщиной H = 100 мкм как упаковку шаров, каждый из которых содержит в себе одну или несколько круглых полостей сферической формы (рис. 6.10,  $\delta$ ). Шар соответствует одному сферолиту, а полости сферической формы – порам в сферолите. Радиус шаров R примем равным 3,3 мкм, а радиус сферических полостей r 1,4 мкм. Для последних на гистограмме распределения структурных элементов в кальцийфосфатном покрытии наблюдается максимум [4].

Рассмотрим несколько типов упаковок шаров: кубическую, плотную гексагональную и гранецентрированную кубическую [37]. В предположении, что поры между шарами имеют форму сфер, оценим их радиус  $r_p$ , рассматривая плоское сечение шаров, проходящее через их центры (рис. 6.11). При выбранном значении R оценка  $r_p$  показала, что для ГЦК и ГПУ упаковок  $r_p = 0.95$  мкм, а для кубической  $r_p = 2.3$  мкм. Среднее арифметическое этих двух величин (1,62 мкм) соизмеримо как с каждым из них, так и с величиной полостей внутри сферолитов r = 1.4 мкм. Таким образом, будем считать, что в предложенной модели все поры (как внутри сферолитов, так и между ними) одинаковы, имеют сферическую форму и радиус 1.4 мкм.



Рис. 6.11. Расположение пор сферической формы между шарами для их кубической (*a*) и ГЦК и ГПУ упаковок (*б*) в плоском сечении, проходящем через их центры

Структура и механические свойства покрытий в значительной степени определяются их составом, способом и режимами нанесения. В связи с этим в данном подпараграфе не ставилась задача моделировать механическое поведение именно микродугового кальцийфосфатного покрытия, структура которого описана выше. Из всех выкладок и информации о структуре кальцийфосфатных покрытий для дальнейших расчетов будут важны данные только о сферической форме пор и их одинаковом радиусе.

Таким образом, далее будем рассматривать модельные покрытия, внутренняя структура которых характеризуется порами той же формы и размера, что и у упаковки сферолитов (шаров). Большинство гетерогенных материалов характеризуются достаточно сложным распределением их прочностных, упругих и деформационных свойств по объему. Как правило, для таких материалов известен только диапазон изменения их эффективных (макроскопических) механических свойств. Свойства же материала в локальных объемах, вообще говоря, не известны и могут меняться в широких пределах.

При моделировании гетерогенных материалов бывает очень сложно, а часто и невозможно учесть реальное распределение механических свойств по объему. Это обусловлено как нехваткой информации о характере распределения или его сложностью, так и трудностями технического характера, в частности необходимостью выбора малого шага дискретизации по пространству, что приводит к значительному увеличению времени вычислений.

Таким образом, представление гетерогенного материала модельной однородной средой с соответствующими эффективными характеристиками является достаточно важной задачей, а также предметом такой отрасли знания, как механика композитов. Эта задача чрезвычайно усложняется при исследовании процессов разрушения. Ведь при этом важно моделировать не только прочностные параметры, но и характер разрушения. Последнее обстоятельство не является обязательным и нуждается в дополнительном исследовании. В данном подпараграфе такие исследования были проведены для кальцийфосфатного покрытия с градиентным распределением кальция (6.3) по глубине покрытия [38].



#### Глава 6. Исследование механических свойств

Рис. 6.12. Начальные структуры моделируемых образцов: *а* – образцы с градиентным распределением кальция по глубине покрытия (6.3); *б* – образцы с однородным распределением кальция по глубине покрытия; *I* – беспористые образцы; *2*–*5* – образцы с пористостью 5, 10, 15 и 20% соответственно

Расчеты проводились для сплошного и пористого покрытия. Величина пористости образцов составляла 5, 10, 15 и 20% (рис. 6.12, 2-5a). Геометрические размеры, условия нагружения и предположение о напряженно-деформированном состоянии образцов аналогичны описанным в § 6.1. Мелкие сферические поры в покрытии моделировались удалением одиночных автоматов из их исходной плотной упаковки. Диаметр подвижного клеточного автомата составлял 2,8 мкм.

Каждому из образцов с гетерогенным материалом покрытия (рис. 6.12, 1-5a) ставился в соответствие образец с однородными свойствами покрытия (рис. 6.12, 1-56). Эти образцы обладали аналогичными эффективными упругими характеристиками и поровой структурой. Поскольку целью § 6.1 является изучение характера разрушения двух указанных групп образцов, то важными моментами здесь (в отличие от исследования упругого поведения материала в § 6.2) становится выбор деформационных и прочностных параметров функции отклика автоматов, а также критерия разрыва связи между автоматами.

Функции отклика автоматов, соответствующих покрытию, имели линейный вид. Упругие параметры слоев соответствовали им же в § 6.1 для распределения кальция по глубине покрытия (6.3). Прочностные и деформационные параметры выбирались из следующих соображений.

Прочностные свойства кальцийфосфатной керамики существенно зависят от пористости и меняются в широких пределах (7– 900 МПа) [39]. Данные по деформационным свойствам указанной керамики в литературе отсутствуют. Таким образом, возможен довольно широкий выбор для критерия разрушения, описывающего прочность данного материала. Из всего многообразия функций отклика выберем два «крайних случая», позволяющих наиболее четко выявить свойства моделируемой системы. Первый – когда все функции отклика ограничены некоторой величиной напряжения (рис. 6.13, *a*), второй – когда все функции отклика ограничены некоторой величиной деформации (рис. 6.13, *б*). Назовем их функциями отклика первого и второго типа соответственно. Функции отклика автоматов, соответствующих титановому имплантату и кортикальной кости, соответствуют описанным в § 6.1, они также приведены на рис. 6.13. Для обеих групп модельных образцов использовался критерий разрыва межавтоматных связей по интенсивности напряжений [40].



Рис. 6.13. Функции отклика и диапазоны их изменения для автоматов, соответствующих кортикальной кости (1), титановому имплантату (2) и кальцийфосфатному покрытию (3)

Сетки межэлементных связей образцов с функциями отклика автоматов покрытия «первого типа» представлены на рис. 6.14. Можно видеть, что покрытия с градиентным и однородным распределением кальция характеризуются схожим разрушением. В частности, для пористых покрытий наблюдаются горизонтальные ломаные магистральные трещины, отдельные несквозные наклонные трещины, уходящие в глубину покрытия, а также локальные повреждения. Для сплошных покрытий характерно образование прямых горизонтальных магистральных трещин. Различие между ними (рис. 6.14, *1*), заключающееся в возникновении множественных регулярных повреждений в центральной части покрытия с однородными свойствами, объясняется стесненными граничными условиями образца и отсутствием в покрытии концентраторов напряжений.

Диаграммы нагружения образцов (рис. 6.12) с функциями отклика автоматов покрытия «первого типа» представлены на рис. 6.15.



#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

Рис. 6.14. Сетки межэлементных связей образцов с градиентным (*a*) и однородным (б) распределением кальция по глубине покрытия в момент образования в них разрушающих трещин. Функции отклика автоматов первого типа. Подписи образцов аналогичны рис. 6.12

У всех соответствующих друг другу образцов они имеют один и тот же вид. На них можно выделить несколько характерных участков. Один линейный и два ниспадающих. Линейный участок соответствует упругому деформированию образца. Единичные скачки диаграммы на данном участке обусловлены генерацией локальных повреждений. Первый ниспадающий участок диаграммы соответствует росту в образце «ломаных» горизонтальных магистральных трещин и наклонных трещин, уходящих вглубь покрытия (рис. 6.14, 6.15). На втором ниспадающем участке диаграммы в образце развивается преимущественно только «ломаная» горизонтальная макротрещина. Диаграммы нагружения соответствующих друг другу образцов совпадают на первых двух участках диаграммы и различны на третьем. Данное обстоятельство говорит о схожести разрушения образцов.



Рис. 6.15. Диаграммы нагружения модельных образцов; прерывистым кривым соответствуют образцы на рис. 6.14, *1–5а*, сплошным – на рис. 6.14, *1–5б* 

Таким образом, показано, что гетерогенное покрытие при сдвиговом нагружении можно вполне корректно моделировать однородным покрытием с соответствующими упругими характеристиками, функциями отклика автоматов (рис. 6.13, *a*) и критерием разрыва межэлементных связей по интенсивности напряжений.



#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

Рис. 6.16. Сетки межэлементных связей образцов с градиентным (*a*) и однородным (б) распределением кальция по глубине покрытия в момент образования в них разрушающих трещин. Функции отклика автоматов второго типа. Подписи образцов аналогичны рис. 6.12

Рассмотрим образцов теперь механическое поведение (рис. 6.12) в случае использования функций отклика, изображенных на рис. 6.13, б. В данном случае гетерогенное покрытие разрушается в результате развития в нем горизонтальной, практически прямой, магистральной трещины, проходящей в наименее прочном и наименее жестком месте – слое покрытия, находящемся кости непосредственно V кортикальной (рис. 6.16. 1-5a). В остальном объеме покрытия повреждения не образуются.

У образцов с однородными механическими свойствами материала покрытия наблюдается иной характер разрушения (рис. 6.16, 2– 5б). В частности, для них свойственно значительно более равномерное распределение повреждений по покрытию, по отношению к образцам на рис. 6.16 (2–5а). В образцах с малой величиной пористости наблюдаются горизонтальная магистральная трещина, наклонные трещины, уходящие вглубь покрытия, а также локальные повреждения (рис. 6.16, 2–36). Покрытия с более высокими значениями пористости (рис. 6.16, 4–56) разрушаются (теряют целостность) из-за образования в них множественных наклонных трещин и локальных повреждений. В процессе разрушения эти покрытия значительно фрагментируются (рис. 6.16, 4–56). Разрушение сплошного покрытия (рис. 6.16, 16) характеризуется образованием в нем зон с частично или полностью разрушенным материалом. Подобный характер разрушения объясняется стесненными граничными условиями.

Диаграммы нагружения образцов представлены на рис. 6.17. Им свойственна такая же стадийность, что и диаграммам на рис. 6.15. Разница между кривыми состоит в том, что все образцы с гетерогенным покрытием характеризуются более низкой максимальной силой сопротивления сдвигу и соответствующей ей деформацией по отношению к образцам с однородным покрытием. Кроме того, ниспадающие участки диаграмм гетерогенных покрытий (прерывистые кривые 2–5 на рис. 6.17) значительно короче по деформациям, чем ниспадающие участки диаграмм для однородных покрытий (сплошные кривые 2–5 на рис. 6.17). Им соответствует быстрое развитие горизонтальной магистральной трещины в градиентном покрытии и отсутствие в нем других повреждений (рис. 6.16, 2–5а).



Рис. 6.17. Диаграммы нагружения модельных образцов; прерывистым кривым соответствуют образцы на рис. 6.16, *1–5а*, сплошным – на рис. 6.16, *1–5б* 

Таким образом, показано, что гетерогенное покрытие при сдвиговом нагружении не удается корректно моделировать однородным покрытием с соответствующими упругими характеристиками, функциями отклика автоматов, приведенными на рис. 6.13, *б*, и критерием разрыва межэлементных связей по интенсивности напряжений. Под корректностью моделирования при этом понимается схожесть разрушения образцов, а также равенство их эффективных прочностных и деформационных характеристик.

Часто возникает необходимость моделирования механического поведения тел с пористой структурой, геометрические размеры которых значительно больше размеров пор. Обычно распределение пор в объеме образца достаточно неоднородно и нужно какимлибо образом учесть наличие этих концентраторов напряжений в различных областях образца. Явный учет поровой структуры модельного материала не всегда представляется возможным в связи с необходимостью выбора малого шага дискретизации по пространству и, соответственно, большими вычислительными затратами.

В этом случае используется неявный способ учета поровой структуры материала, например параметрический.

В рамках метода МСА возможны несколько способов параметрического учета поровой структуры материала, рассмотрим два из них.

Первый способ заключается в замене реального пористого материала модельной средой с соответствующими макроскопическими прочностными и упругими свойствами. Функции отклика автоматов при этом характеризуются более низкими механическими параметрами (ослабленными за счет пор). В этом случае модельный материал характеризуется однородным распределением механических свойств по объему и не содержит в себе концентраторов напряжений (дефектов структуры), свойственных пористым средам. Разрушение такого материала не соответствует разрушению пористых тел. Тем не менее для ряда задач, в которых важны именно эффективные механические характеристики среды, а не ее характер разрушения, такой способ учета пористой структуры материала вполне приемлем. В случаях, когда важны и механические свойства среды, и характер ее разрушения, применяется иной способ параметрического учета пористой структуры материала. Для удобства изложения будем называть его вторым.

При втором параметрическом способе учета поровой структуры среды, в отличие от первого, механические свойства модельного материала определяются как через функцию отклика автоматов, так и через изменение величины критерия разрыва отдельных межэлементных связей. Изменение этой величины соответствует наличию в твердом теле разного рода дефектов, размер которых меньше шага дискретизации по пространству. При данном способе учета поровой структуры материала возможно реализовать достаточно неоднородное распределение прочностных и деформационных свойств по его объему. В связи с этим разрушение модельного материала в какой-то мере может соответствовать разрушению реальных пористых сред. Степень соответствия указанных характеров разрушений не очевидна и представляет собой предмет для отдельных исследований. Таким образом, в данном параграфе проводилось теоретическое исследование степени соответствия отклика модельных образцов с явным, а также неявным параметрическим (вторым) способами учета пористой структуры при сдвиговом нагружении.

Модельные образцы с явным учетом пористой структуры материала покрытия и величинами пористости 5 и 10% представлены на рис. 6.12,  $2-3\delta$ . Им соответствует образец со сплошным материалом покрытия (рис. 6.12,  $1\delta$ ) после ослабления в нем различного количества межавтоматных связей и соответствующего изменения упругих параметров функции отклика автоматов. Геометрические размеры, условия нагружения и предположение о напряженнодеформированном состоянии образцов аналогичны описанным в § 6.1. Мелкие сферические поры в покрытии (рис. 6.12,  $2-3\delta$ ) моделировались удалением одиночных автоматов из поля автоматов. Диаметр подвижного клеточного автомата составлял 2,8 мкм.



Рис. 6.18. Функции отклика автоматов покрытия и их упругий параметр (*E*): *I* – при явном способе учета пористости; *2* и *3* – при параметрическом способе учета пористости и ее величинах 5 и 10% соответственно

Функции отклика автоматов, соответствующих материалу покрытия с разным значением пористости и при различных способах ее учета, представлены на рис. 6.18. В качестве критерия разрыва межавтоматных связей был выбран критерий прочности по интенсивности напряжений [40]. Изменение силы межэлементных связей в МСА модели заключалось в соответствующем изменении значения выбранного критерия прочности. Изменение критерия составляло от -80% до 50% его величины и выполнялось для одного, двух и трех ближайших соседей клеточного автомата на различные величины для каждого соседа. Доля автоматов покрытия, для которых изменялась их сила связи с соседями, равнялась доле объема порового пространства в покрытии. Выбор в покрытии указанных автоматов носил стохастический характер.

Исследование степени соответствия откликов модельных образцов с явным и параметрическим способами учета пористой структуры при сдвиговом нагружении проходило в несколько стадий:

1. Подбирался параметр упругости функции отклика для покрытия с параметрическим способом учета пористой структуры, соответствующий образцу с явно заданными порами (рис. 6.18).

2. Генерировалась серия образцов с разным количеством измененных межэлементных связей и различными степенями их изменения для каждого из стохастически выбранных автоматов. Количество указанных автоматов определялось величиной пористости покрытия.

3. Проводились расчеты для образцов данной серии. Выбирались те из них, для которых вид диаграммы нагружения и характер разрушения наиболее близки к образцам с явным учетом пористости.

4. Для выбранных образцов производилась корректировка значений прочностных параметров функции отклика автоматов покрытия. Результатом корректировки являлось совпадение максимальных сил сопротивления нагружению у образцов с явным и параметрическим способами учета пористости.

Характер разрушения покрытия при изменении прочностных параметров функции отклика его автоматов почти не изменялся, поскольку внутренняя структура покрытий оставалась идентичной. Указанная процедура (стадии 1-4) проводилась отдельно для каждого значения пористости образцов (5 и 10% соответственно).



#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

Рис. 6.19. Сетки межэлементных связей образцов с параметрическим (1–3) и явным (4) учетом поровой структуры в момент образования в покрытии разрушающей трещины; (а) – пористость покрытия 5%, (б) – 10%; подписи 1–3 соответствуют количеству межэлементных связей одного автомата, для которых изменялось значение критерия прочности

Найденные значения упругих параметров функций отклика автоматов (стадия I) приведены на рис. 6.18. Образцы с явным и параметрическим способами учета поровой структуры, для которых наблюдалось наибольшее соответствие в характерах разрушения (стадия 3), представлены на рис. 6.19. Во всех образцах имеет место образование горизонтальной магистральной трещины, а также системы наклонных и горизонтальных трещин, уходящих вглубь покрытия. Рост трещин, как правило, начинается у концентраторов напряжений (пор). Различие в характерах разрушения образцов состоит в более ранней (по деформациям) генерации первых повреждений в образцах на рис. 6.19, I-3 по отношению к соответствующим образцам на рис. 6.19, 4.



Рис. 6.20. Диаграммы нагружения образцов с параметрическим и явным учетом поровой структуры покрытия до (1) и после (2) корректировки функций отклика автоматов; (а) – пористость покрытия 5%, (б) – 10%; кривые (1–4) соответствуют образцам на рис. 6.19

Диаграммы нагружения модельных образцов (рис. 6.19, *1–3*) представлены на рис. 6.20, *1*. Они имеют один и тот же общий вид, и им свойственна та же стадийность, что и диаграммам на рис. 6.15. Различие в характере диаграмм заключается в наличии срыва напряжения на их линейном восходящем участке для образцов с параметрическим учетом поровой структуры. Этому срыву соответствуют единовременная генерация повреждений по всему объему покрытия и кратковременное снижение его эффективных упругих характеристик.

После корректировки значений прочностных параметров функции отклика автоматов покрытия (стадия 4) диаграммы нагружения образцов имели вид (рис. 6.20, 2). В этом случае все образцы характеризовались одной величиной максимальной силы сопротивления сдвигу. Разница в деформациях, соответствующих указанным значениям сил для рассматриваемых образцов, не превышала 5%.

Таким образом, показано, что при моделировании деформации и разрушения хрупких пористых покрытий в условиях механического нагружения (сдвига) методом МСА параметрический способ неявного учета поровой структуры покрытия является достаточно корректным.

## 6.3.2. Структурные элементы покрытия с порами, отличающимися в 2–5 раз (соизмеримые по размеру)

Наиболее часто встречающаяся на практике пористая структура кальцийфосфатных покрытий характеризуется бимодальным распределением пор (пустот) по размерам, а унимодальное распределение пор является его частным случаем [33]. В силу множественных технологических режимов нанесения в покрытиях может содержаться различное число пор первого и второго максимумов функции распределения пор при одной и той же общей величине пористости. При этом сама общая пористость также может изменяться в широких пределах. Таким образом, кальцийфосфатное покрытие с бимодальной функцией распределения пор по размерам характеризуется множеством комбинаций значений параметров его поровой структуры: общей пористости и соотношением объемов порового пространства, соответствующих порам первого и второго максимума. В этом аспекте покрытие представляет собой уже не просто пористое тело, а некоторую конструкцию, механическое поведение и свойства которой определяются указанными параметрами его поровой структуры. Кроме того, на практике указанные параметры пористости помимо механических свойств определяют также степень врастания кости в покрытие и возможность циркуляции в нем биологических жидкостей.

Все это делает необходимым и актуальным знание механических свойств покрытия во всем интервале изменения параметров поровой структуры. На основе этих оценок можно выбрать сочетание параметров пористости, оптимальное как с точки зрения механических свойств покрытия, так и с точки зрения прорастания в него костной ткани.

Таким образом, в данном подпараграфе с помощью методов компьютерного моделирования проведено теоретическое исследование, целью которого являлось выявление принципиальной возможности определения вида функциональной зависимости прочностных и упругих свойств покрытия от его общей пористости и доли в ней пор одного из максимумов (например, второго) функции распределения пор по размерам. Расчеты проводились в рамках метода подвижных клеточных автоматов, который хорошо зарекомендовал себя для решения подобного класса задач [9–11].

Оценка механических свойств пористых покрытий проводилась на основе моделирования теста на одноосное сжатие. Этот тест позволяет получить необходимые для практического использования эффективные характеристики материала покрытий, такие как прочность на сжатие и модуль сжатия. Напряженное состояние, реализующееся при этом виде нагружения в пористых образцах, соответствует состоянию, реализующемуся в локальных объемах кальцийфосфатного покрытия, нанесенного на тонкий имплантат, подвергаемый изгибающим нагрузкам [31]. Моделировался процесс одноосного сжатия трех групп плоских образцов с общей пористостью  $C_t$ , равной 0,075 (7,5%), 0,15 (15%) и 0,223 (22,3%) согласно [1–4]. Рассматривались квадратные образцы, у которых сторона h составляла 60 мкм. Каждая группа содержала несколько подгрупп. Образцы каждой подгруппы характеризовались своими уникальными (в пределах группы) количеством пор первого и второго максимумов функции распределения пор по размерам и соответствующими им величинами пористостей  $C_1$  и  $C_2$ . При этом для всех образцов каждой подгруппы (внутри одной группы) выполнялось равенство  $C_1 + C_2 = C_t$ , т.е.  $0 \le C_1 \le C_t$  и  $0 \le C_2 \le C_t$ . Каждая подгруппа содержала 10 образцов с различным пространственным расположением пор.

Принято допущение, что все поры рассматриваемого кальцийфосфатного покрытия и, соответственно, модельного материала имеют форму сферы. При этом существуют поры только с двумя значениями диаметров, составляющими 1,2 и 3,6 мкм, в соответствии с двумя максимумами на гистограмме распределения пор по размерам. Размер клеточного автомата был выбран в соответствии со средним размером осколков кальцийфосфатного покрытия и составлял 1,2 мкм [1–4]. Поровая структура образцов задавалась путем удаления в случайном порядке одиночных автоматов (в случае пор первого максимума), а также шести их ближайших соседей (в случае пор второго максимума). Исходные структуры модельных образцов каждой группы с различными значениями  $C_1$  и  $C_2$ представлен на рис. 6.21.

Механическая нагрузка прикладывалась путем задания одинаковой скорости в вертикальном направлении верхнему слою автоматов, скорость нижнего слоя образца была задана равной нулю. Автоматам верхнего и нижнего слоев образца были также разрешены горизонтальные смещения, а боковые поверхности образца были свободны (рис. 6.22, *a*). На начальном этапе скорость движения автоматов верхнего слоя нарастала по синусоидальному закону от 0 до 1 м/с, а затем полагалась постоянной (рис. 6.22, *б*). Такая схема использовалась для устранения искусственных динамических эффектов и обеспечения плавного и быстрого выхода процесса деформирования образца на квазистационарный режим. Задачи решались в условиях плоской деформации.



Рис. 6.21. Начальная структура модельных образцов с различными значениями параметров поровой структуры (*C<sub>i</sub>*; *C*<sub>1</sub>; *C*<sub>2</sub>)



Рис. 6.22. Начальная структура модельного образца со стороной h = 60 мкм и схема приложения механической нагрузки при одноосном сжатии (*a*); закон изменения скорости движения автоматов верхнего слоя образца ( $\delta$ )

В качестве материала покрытия использовался модельный материал со свойствами, близкими к свойствам диоксида циркония. Допустимость такого шага связана с наличием одинакового у обоих материалов типа разрушения – хрупкого, перспективностью использования этой керамики в медицине, а также с имеющимся у авторов достаточным опытом для корректного описания особенностей поведения этого материала в условиях квазистатического и динамического нагружения. Таким образом, построенная в рамках данного приближения модель кальцийфосфатного покрытия будет качественно корректно описывать его механическое поведение. В численном аспекте модель будет адекватно описывать прочностные и упругие свойства покрытий при условии введения поправочных коэффициентов.

Функция отклика подвижных клеточных автоматов имела линейный вид и соответствовала диаграмме нагружения нанокристаллической керамики на основе диоксида циркония с пористостью 0,02 (2%) [41–44]. Модуль сдвига для клеточного автомата Gсоставлял 59,2 ГПа, коэффициент Пуассона v – 0,3. В качестве критерия разрыва межавтоматных связей использовался критерий разрушения по интенсивности касательных напряжений [40].

Прочность покрытия  $\sigma_c$  соответствовала максимальному значению его удельной силы сопротивления нагружению до разрушения. Упругим свойствам покрытия соответствовал эффективный модуль сжатия покрытий Е. Прочностные и упругие свойства кальцийфосфатного покрытия (  $\sigma_c$  и *E*) для каждой комбинации значений  $C_1$ ,  $C_2$ и С<sub>t</sub> определялись на основе анализа серии 10 диаграмм сжатия пористых модельных образцов (внутри каждой подгруппы), типичный вид которых представлен на рис. 6.23. Методика их поиска заключалась в следующем. Для каждого из 10 модельных образцов каждой подгруппы находились его эффективный модуль сжатия Е<sub>i</sub> (соответствующий тангенсу угла наклона линейного участка диаграммы нагружения) и прочность на сжатие  $\sigma_{c_i}$  (соответствующая максимальному значению удельной силы сопротивления нагружению модельного образца – самая верхняя точка на диаграмме нагружения). Величины ос и Е определялись как среднее арифметическое значений  $\sigma_{c_i}$  и  $E_i$  внутри каждой подгруппы.



Рис. 6.23. Диаграммы нагружения (сжатия) модельных образцов с разными значениями параметров поровой структуры ( $C_t$ ;  $C_1$ ;  $C_2$ ):  $a - (0,075; 0,025; 0,05); \delta - (0,15; 0,075; 0,075); e - (0,223; 0,098; 0,125)$ 

Результаты моделирования показали, что прочностные свойства модельных образцов определяются как величиной общей пористости  $C_t$ , так и долей пористости, соответствующей одному из максимумов функции распределения пор по размерам, в общей пористости, например  $C_2/C_t$ . Что касается упругих свойств, то они определяются только величиной общей пористости  $C_t$ , что хорошо согласуется с результатами натурных экспериментов [41–44]. Зависимости, отражающие эти тенденции для модельных покрытий, представлены на рис. 6.24 и 6.25. Расчеты проведены для случая минимального, максимального и промежуточного значения общей пористости  $C_t$  (в двумерном случае).

Можно видеть, что результаты моделирования хорошо аппроксимируются линейными функциями, общий вид которых



$$Y = -KX + B . (6.8)$$

Рис. 6.24. Зависимости прочности модельных пористых образцов  $\sigma_c$  от параметра  $C_2/C_t$ , характеризующего долю пористости второго максимума  $C_2$  в общей пористости  $C_t$ , при значениях  $C_t$ :  $C_{t_1} = 0.075$ ;  $C_{t_2} = 0.15$ ;  $C_{t_3} = 0.223$


Глава 6. Исследование механических свойств

Рис. 6.25. Зависимости эффективного модуля сжатия модельных пористых образцов E от параметра  $C_2/C_t$ , характеризующего долю пористости второго максимума  $C_2$  в общей пористости  $C_t$ , при значениях  $C_t$ :  $C_{t_1} = 0,075; C_{t_2} = 0,15; C_{t_3} = 0,223$ 

При этом для упругих свойств (рис. 6.25), в силу малости слагаемого -KX и погрешности численных расчетов, они приобретают вид Y = B. Здесь K и B есть переменные, приобретающие каждая свое значение в зависимости от величины  $C_t$ , т.е.  $K = K(C_t)$  и  $B = B(C_t)$ , а  $X = C_2/C_t$ ,  $0 \le X \le 1$ . Таким образом  $Y = Y(C_t, C_2/C_t)$ .

Одним из путей поиска функциональной зависимости  $Y = Y(C_t, C_2/C_t)$ , т.е. зависимостей  $K = K(C_t)$  и  $B = B(C_t)$ , является проведение серии расчетов по определению  $\sigma_c$  и E для покрытий с различными значениями  $C_t$  и  $C_2$  из рассматриваемого диапазона. Однако этот путь требует значительных вычислительных ресурсов. В связи с этим был предложен другой способ поиска  $K = K(C_t)$  и  $B = B(C_t)$ . Рассмотрим его только для случая прочностных свойств, так как он является более общим.

По трем точкам ( $K_i; C_{t_i}$ ) = (84,34 МПа, 0,075), (108,59 МПа, 0,15), (141,36 МПа, 0,223), и ( $B_i; C_{t_i}$ ) = (739,29 МПа, 0,075), (558,22 МПа, 0,15), (459,34 МПа, 0,223), удовлетворяющим искомым зависимостям, подбирались аппроксимирующие их функции, тем самым определяя вид зависимостей  $K = K(C_t)$ ,  $B = B(C_t)$  и, соответственно,  $Y = Y(C_t, C_2/C_t)$ .

Далее корректность этих аппроксимаций проверялась проведением двух серий дополнительных расчетов для  $C_{t_{test1}} = 0,1125$  и  $C_{t_{test2}} = 0,1865$ , построением для них соответствующих функций Y = -KX + B и сравнением их коэффициентов с коэффициентами, найденными на основе аналитических оценок.

Наилучшей аппроксимации имеющихся точек  $(K_i; C_{t_i})$  и  $(B_i; C_{t_i})$  удалось добиться при использовании следующих функций (рис. 6.26 и 6.27):

$$K = 64,73 \cdot \exp(3,489 \cdot C_t), \tag{6.9}$$

$$B = -257, 4 \cdot \ln(C_t) + 71,86, \tag{6.10}$$

где  $0 \le C_t \le 1$ . Подставляя (6.9) и (6.10) в (6.8), получаем искомую аналитическую зависимость прочностных свойств покрытия  $\sigma_c$  от параметров пористости  $C_t$  и  $C_2/C_t$ , где  $C_t$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ :

$$\sigma_{c} = -64, 73(C_{2}/C_{t}) \cdot \exp(3, 489 \cdot C_{t}) - 257, 4 \cdot \ln(C_{t}) + 71, 86,$$

$$C_{1} + C_{2} = C_{t}; \ 0 \le C_{1} \le C_{t}; \ 0 \le C_{2} \le C_{t},$$

$$0,075 \le C_{t} \le 0,223.$$
(6.11)

Для эффективного модуля сжатия модельных пористых образцов от пористости аналитическая зависимость имела вид

$$E = -85,83 \cdot \exp(-3,278 \cdot C_t), \qquad (6.12)$$
  
0,075 \le C\_t \le 0,223.





Рис. 6.26. Графическое представление функции  $K = 64,73 \cdot \exp(3,489 \cdot C_t)$ , аппроксимирующей три расчетные точки  $(K_i; C_{t_i})$ , удовлетворяющие

искомой  $K = K(C_t)$ . ( $K_i; C_{t_i}$ ) = (84,34 МПа; 0,075), (108,59 МПа; 0,15), (141,36 МПа; 0,223)



Рис. 6.27. Графическое представление функции  $B = -257, 4 \cdot \ln(C_t) + 71, 86$ , аппроксимирующей три расчетные точки  $(B_i; C_{t_i})$ , удовлетворяющие искомой  $B = B(C_t)$ . ( $B_i; C_{t_i}$ ) = (739,29 МПа; 0,075), (558,22 МПа; 0,15), (459,34 МПа; 0,223)

Для верификации соотношения (6.11) были проведены дополнительные расчеты по оценке прочности пористых образцов  $\sigma_c$  для двух «промежуточных» значений общей пористости  $C_{t_{test1}} = 0,1125$  (11,25%) и  $C_{t_{test2}} = 0,1865$  (18,65%) из рассматриваемого диапазона  $0,075 \le C_t \le 0,223$ . Найденные две серии расчетных точек и соответствующие им аналитические зависимости (аппроксимирующие эти точки) для  $C_{t_{test1}}$  и  $C_{t_{test2}}$ , а также зависимости для других значений общей пористости представлены на рис. 6.28.





Видно, что результаты моделирования для «промежуточных» значений  $C_t$  также хорошо аппроксимируются линейными функциями вида Y = -KX + B. При этом аппроксимирующие прямые, соответствующие  $C_{t_{test1}}$  и  $C_{t_{test2}}$ , явно принадлежат к классу прямых (соответствующих  $C_{t_1}, C_{t_2}, C_{t_3}$ ), построенных по результатам компьютерных вычислений.

Далее были найдены коэффициенты  $K = K(C_t)$ ,  $B = B(C_t)$  аналитической зависимости (6.11) прочностных свойств покрытия  $\sigma_c$  от параметров пористости для значений  $C_{t_{test1}}$  и  $C_{t_{test2}}$ . Их значения, а также значения коэффициентов K, B для функций, аппроксимирующих результаты вычислений при соответствующих значениях  $C_{t_{test2}}$ , приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Значения коэффициентов функции Y = -KX + В для случая аналитической оценки (6.11) и функций, аппроксимирующих результаты компьютерных вычислений

Параметры пористости	Коэффициент ческой завис	ы для аналити- симости (6.11)	Коэффициенты для функций, ап- проксимирующих компьютерные вычисления		
	$K = K(C_t)$	$B = B(C_t)$	$K = K(C_t)$	$B = B(C_t)$	
$C_{t_{test1}} = 0,1125$	-95,845	634,228	-92,12	632,43	
$C_{t_{test 2}} = 0,1865$	-124,08	504,11	-123,41	499,34	

Сопоставление соответствующих коэффициентов (6.11) с коэффициентами функций, аппроксимирующих компьютерные вычисления (см. табл. 6.3), показало, что разница между ними составляет менее 1% (для коэффициента  $K = K(C_{t_{test}}) \sim 4\%$ ). Проведение аналогичного сопоставления для коэффициентов  $B = B(C_t)$ зависимости (6.12) показало, что разница между ними не превосходит 2,7%, что является хорошим результатом для плоского случая при рассматриваемых значениях общей пористости образцов. Для решения поставленных в работе задач данная разница приемлема, что говорит о качественном и количественном соответствии рассматриваемых оценок. Этот результат подтверждает допустимость предложенных аппроксимаций (6.9) и (6.10), а следовательно, зависимости (6.11) и (6.12) могут использоваться для поиска прочностных свойств пористого покрытия в указанном диапазоне изменения параметров  $C_1, C_2, C_r$ .

Стоит отметить, что рассмотренная модель покрытия является многопараметрической, а именно характеризуется формой пор, их пространственной ориентацией, функцией распределения пор по размерам, величиной общей пористости. Справедливость предложенных оценок показана только для случая двух изменяющихся параметров  $C_t$ ,  $C_2/C_t$  и только в рассмотренном диапазоне значений отношения этих величин, поскольку именно они представляли наибольший интерес для исследования в двумерном случае (в трехмерном случае диапазон изменения параметров пористости может быть шире). Вопрос поиска границ всего диапазона значений параметров, где справедливы предложенные зависимости, а также учет влияния других параметров на прочностные и упругие свойства покрытий требуют проведения дополнительных исследований.

### Заключение

На основе метода подвижных клеточных автоматов был развит *многоуровневый подход* к численному моделированию механического поведения хрупких гетерогенных сред с иерархической поровой структурой, в том числе методика моделирования граничной области «кость – покрытие – имплантат». В рамках данного подхода реализованы *численные модели биоактивных покрытий* с широким набором структурных параметров: функция распределения кальция по глубине; размер, форма и ориентация пор (пустот); величина пористости покрытия (в том числе относящаяся к определенному типу пор). На основе построенных моделей детально исследовано влияние структурных параметров изучаемых покрытий на их механические свойства и отклик при различных видах нагружения. Для кальцийфосфатных покрытий с различными распределениями кальция получены зависимости упругих свойств, а также напряжений и деформаций сдвига по их глубине. Получена аналитическая формула, связывающая прочностные и упругие свойства покрытия с бимодальным распределением пустот по размерам в зависимости от его общей пористости и параметров функции распределения пустот по размерам.

### Литература

- 1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск : STT, 2001. 480 с.
- Карлов А.В., Шахов В.П., Хлусов И.А. и др. Общие закономерности биотрансформации и остеоинтеграции кальциофосфатных материалов // Клинические и фундаментальные аспекты ортопедии и травматологии : сб. ст., посвящ. 10-летию Центра ортопедии и медицинского материаловедения ТНЦ СО РАМН. Томск, 2003. С. 123–134.
- 3. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В. и др. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 123–126.
- 4. Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Шашкина Г.А. Морфология и физико-химические параметры микродуговых кальцийфосфатных покрытий при растворении в биологической жидкости // Сборник научных трудов Российской школы-конференции молодых ученых и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения». Белгород : Изд-во БелГУ, 2006. С. 195–200.
- 5. John F.K., Stephen D.C. Biological profile of calcium-phosphate coatings // Hydroxilapatit coatings in orthopaedics surgery. 1993. P. 89–106.
- 6. Загородний Н.В., Дирин В.А., Магомедов Х.М. и др. Эндопротезирование тазобедренного сустава эндопротезами нового поколения // Сборник научных трудов к 60-летию ГКБ № 13 «Актуальные вопросы практической медицины». М. : РГМУ, 2000. С. 377–387.
- 7. Карлов А.В., Лазарев В.Я., Корощенко С.А. Первичное сообщение о применении эндопротезов С.F.Р. с сохранением шейки бедра фирмы «Waldemar Link» // Клинические и фундаментальные аспекты ортопедии и травматологии : сб. ст., посвящ. 10-летию Центра ортопедии

и медицинского материаловедения ТНЦ СО РАМН. Томск, 2003. С. 50-52.

- 8. Воронцов С.А. Современный разборный эндопротез тазобедренного сустава отечественного производства // Травматология и ортопедия России. 1994. № 5. С. 106–110.
- 9. *Psakhie S.G., Horie Y., Ostermeyer G.P. et al.* Movable cellular automata method for simulating materials with mesostructure // Theor. and Appl. Fract. Mech. 2001. № 1–3. P. 311–333.
- 10. Псахье С.Г., Коростелев С.Ю., Смолин А.Ю. и др. Метод подвижных клеточных автоматов как инструмент физической мезомеханики материалов // Физическая мезомеханика. 1998. Т. 1, № 1. С. 95–100.
- Псахье С.Г., Шилько Е.В., Смолин А.Ю. и др. Развитие подхода к моделированию деформирования и размещения иерархически организованных гетерогенных, в том числе контрастных, сред // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14, № 3. С. 27–54.
- 12. Коноваленко И.С., Князева А.Г., Смолин А.Ю., Карлов А.В., Псахье С.Г. Моделирование механического поведения кальцийфосфатных покрытий с различным содержанием кальция в условиях сдвигового нагружения на основе метода подвижных клеточных автоматов // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9, № 4. С. 55–62.
- 13. Назаренко Н.Н., Князева А.Г., Хлусов И.А. Численное исследование диффузионных процессов в имплантатах с многослойными биоактивными покрытиями при их взаимодействии с модельной биологической жидкостью // Материалы докладов Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 2. С. 442–445.
- 14. *Кристенсен Р.* Введение в механику композитов / пер. с англ. М. : Мир, 1982. 336 с.
- 15. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М. : Наука, 1977. 400 с.
- 16. *Онами М., Ивасимидзу С., Гэнка К. и др.* Введение в микромеханику / пер. с япон. М. : Металлургия, 1987. 280 с.
- 17. *Хилл Р.* Упругие свойства составных сред; некоторые теоретические принципы // Механика : период. сб. пер. иностр. ст. 1964. № 5. С. 127–143.
- Voigt W. Lehrbuch der Krystall physik. Leipzig ; Berlin : Teubner, 1928. 978 s.

#### Глава 6. Исследование механических свойств

- Reuss A.A. Berechnung der Fliesgrenze von Misch-Kristallen auf Grund der Plastizitats-Bedinnungfur Einkristalle // Z. angew. Math. and Mech. 1992. Bd. 9, hf. 1. S. 49–58.
- 20. Свойства элементов : справ. / под ред. М.Е. Дрица. М. : Металлургия, 1985. 671 с.
- 21. *The periodic* table. Copyright 1993–2006 Mark Winter [The University of Sheffield and Web Elements Ltd, UK]. URL: http://www.webelements.com, свободный.
- 22. *Физические* величины : справ. / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 23. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев : Наукова думка, 1982. 286 с.
- 24. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
- 25. Фудзии Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов / пер. с япон. М. : Мир, 1982. 232 с.
- 26. Бегун П.И., Шукейло Ю.А. Биомеханика. СПб. : Политехника, 2000. 463 с.
- 27. Образцов И.Ф. Проблемы прочности в биомеханике. М. : Высш. шк., 1988. 311 с.
- 28. Александер Р. Биомеханика. М. : Мир, 1970. 140 с.
- 29. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М. : Логос, 2000. 272 с.
- Коноваленко И.С. Теоретическое исследование деформации и разрушения пористых материалов медицинского назначения и биомеханических конструкций : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2007. 174 с.
- 31. Александров А.В., Потапов В.Д., Державин Б.П. Сопротивление материалов / под ред. А.В. Александрова. 2-е изд. М. : Высш. шк., 2001. 560 с.
- 32. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика : в 10 т. Т. 7 : Теория упругости. М. : Наука, 1987. 248 с.
- 33. Кряжева Е.Г., Легостаева Е.В., Уваркин П.В., Шаркеев Ю.П. Разработка кальцийфосфатных покрытий медицинского назначения с оптимальными физико-механическими характеристиками // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в

восстановительной медицине – 2010», 4–7 октября 2010 г. Томск : Изд-во ТПУ, 2010. С. 54–62.

- 34. Коноваленко И.С., Смолин А.Ю., Псахье С.Г. Особенности деформации и разрушения хрупких пористых сред с различной морфологией пор // Известия высших учебных заведений. Физика. 2005. Т. 48, № 6. С. 25, 26.
- 35. Смолин А.Ю., Коноваленко И.С., Кульков С.Н., Псахье С.Г. Моделирование разрушения хрупких пористых сред с различной внутренней структурой // Известия высших учебных заведений. Физика. 2006. Т. 49, № 3. С. 70, 71.
- 36. Konovalenko I.S., Smolin A.Yu. Deformation and fracture of ceramics with various pores structure under mechanical loading // Proceedings of the XXXVI Summer School "Advanced problems in mechanics (APM' 2008)", St. Petersburg (Repino) July 6 July 10, 2008 / eds. D.A. Indeitsev, A.M. Krivtsov. St. Petersburg : Institute for problems in mechanical engineering, 2008. P. 352–360.
- 37. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М. : Наука, 1978. 792 с.
- 38. Коноваленко И.С., Князева А.Г., Смолин А.Ю., Карлов А.В., Псахье С.Г. Моделирование деформации и разрушения пористых кальцийфосфатных покрытий с градиентом механических свойств в условиях сдвигового нагружения // Физическая мезомеханика. Спецвыпуск. 2006. Т. 9. С. 17–20.
- 39. *Ceramics* for medicine: Series of lectures. URL: http://www.ttb.eng. wayne.edu/~grimm/BME5370/Lect12Out.html, свободный.
- 40. Качанов Л.М. Основы механики разрушения. М. : Наука, 1974. 312 с.
- 41. *Буякова С.П.* Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO<sub>2</sub> : дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 2008. 309 с.
- 42. Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И. Структура, фазовый состав и механические свойства керамик на основе диоксида циркония // Вестник Томского государственного университета. 2003. № 13. С. 34–57.
- 43. *Global* Roadmap for Ceramics: Proceedings of 2nd International congress on ceramics (ICC2). Edited by Alida Belosi and Gian Nicola Babini. Institute of Science and Technology for Ceramics, National Research Council, Verona (Italy), June 29–July 4. 2008. 833 p.
- 44. Кульков С.Н., Буякова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1, 2. С. 119–132.

## Глава 7. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ БИОМЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

# 7.1. Биологические испытания *in vivo* (тест эктопического костеобразования, «биореактор *in vivo*»)

Основополагающим фактором успешного применения любого материала в медицине является его биологическое тестирование в условиях *in vitro* и *in vivo*. Известно, что результаты *in vitro* требуют обязательной проверки в системе *in vivo* [1]. Одним из способов проверки остеогенных свойств медицинских изделий служит тест эктопического (гетеротопического) костеобразования.

Факт образования кости в мягких тканях вдали и независимо от скелета известен с конца XIX в. [2] и назван гетеротопией (эктопией) – возникновение кости в местах, где ей не положено быть в норме.

Собственно тест эктопического костеобразования, как вариант изучения остеогенных свойств различных природных и искусственных материалов, начали развивать с 50-х гг. ХХ в. Одними из первых изучили данный феномен М.R. Urist и F. McLean [3]. Они показали, что органический матрикс костной ткани способен к образованию кости *de novo*.

Известно, что различные образцы материалов обладают разной способностью поддерживать костеобразование [4]. Тем не менее изучение процессов остеоиндукции (образования кости) и остео-кондукции (роста и продвижения костной ткани) на искусственных материалах, несмотря на многочисленные публикации, все еще является сложным и малоизученным процессом.

Например, Z. Yang и соавт. [5] при имплантации пористых фосфатов кальция на 120-е сут наблюдали эктопический остеоге-

нез у собак, свиней, но не у коз, крыс или кроликов. Аналогичные данные на собаках представили [6, 7]. Другие исследователи, в отличие от Z. Yang и соавт., напротив, получили остеоиндукцию (ОИ) при внутримышечной или подкожной имплантации кальцийфосфатов кроликам и мышам [8, 9].

С физико-химической точки зрения это связано с тем, что успех теста эктопического костеобразования зависит от огромного числа факторов и свойств материалов: фазовый и элементный состав, способ получения, аморфность, кристалличность, растворимость, пористость, шероховатость, смачиваемость и т.п. Тем не менее установлены принципиальные моменты, в частности влияние параметров пористости и / или шероховатости поверхности на эктопический остеогенез [10–14].

С биологических позиций для реализации феномена эктопического остеогенеза необходимо несколько условий [12, 15, 16]: 1) источник стромальных клеток-предшественников; 2) специфический фактор роста (морфогенетические белки кости); 3) наличие специфического костного микроокружения.

В мягких тканях всегда присутствуют стромальные стволовые клетки, остеогенные прекурсоры [17, 18], которые способны заселять имплантаты [19]. Изделия из фосфатов кальция в системах *in vitro* и *in vivo* адгезируют на своей поверхности стволовые клетки, остеобласты, остеокласты, клетки костного мозга. Мезенхимальные и остеогенные стволовые клетки вместе с вспомогательными кариоцитами (лимфоцитами, фибробластами, макрофагами, эндотелием и т.п.) создают на искусственном кальцийфосфатном материале необходимое костное микроокружение [11, 12, 15], имитирующее естественные условия.

В настоящее время *in vitro* достигнуты значительные успехи в индустрии дифференцировки мультипотентных мезенхимальных стволовых клеток (ММСК) в различных направлениях, демонстрирующие широкие возможности для проведения клеточной терапии. ММСК способны дифференцироваться *in vitro* в остеоциты, хондроциты, фиброциты, адипоциты, нервные клетки, миоциты и стромальные клетки, поддерживающие кроветворение [20]. Однако выбор линии дифференцировки в условиях многоклеточных систем остается неясным.

Добиться реализации необходимого потенциала стромальных прекурсоров *in vivo* гораздо труднее. Во многих случаях решением проблемы является scaffold-технология, позволяющая целенаправленно создавать для стромальных клеток специфическое микроокружение. В частности, для остеогенных клеток подобным носителем являются кальцийфосфатные материалы [21]. Однако до сих пор не удалось найти ключевое сочетание их структуры, толщины и скорости растворения для реализации остеогенного потенциала MMCK.

Ранее считалось, что обязательным условием для ОИ является наличие макропор определенной геометрии [15], без которых этот процесс не происходит. Однако высокая пористость значительно снижает биомеханические свойства любого из современных классов биоматериалов (металлы и их сплавы, керамика, полимеры, углерод, композиты), что снижает потребительскую ценность биомедицинских изделий.

Впоследствии было описано активное влияние шероховатости поверхности на ОИ свойства кальцийфосфатного материала [22]. В наших исследованиях были получены воспроизводимые на 75– 85% результаты эктопического остеогенеза на имплантатах, несущих микродуговое кальцийфосфатное покрытие с разнообразной шероховатостью, при их подкожном введении мышам [14].

Таким образом, представляло интерес изучить влияние микрорельефа и фазового состава различных кальцийфосфатных покрытий, полученных с помощью модификаций микроплазмен-ного метода и детонационно-газовым способом, на остеогенную дифференцировку и созревание стромальных стволовых клеток в тесте эктопического костеобразования *in vivo*.

В одном из вариантов эктопического теста искусственный образец имплантируется под кожу или внутримышечно. Уже через 1–2 мес на их поверхности образуется незрелая костная ткань [6] без дополнительного введения морфогенетических белков кости [5, 23]. В нашей модификации теста искусственный образец с предварительно нанесенным костным мозгом (источник стволовых клеток и факторов роста) имплантируется под кожу без инъекции морфогенетических белков кости. Это позволяет определить собственные остеогенные свойства искусственных материалов и покрытий.

Были выполнены серии испытаний *in vivo* кальцийфосфатных покрытий на титановой подложке (диаметр или длина стороны 10-12 мм), полученных разными методами: 1) микродуговые кальцийфосфатные покрытия, полученные в электролите с добавлением биологического гидроксиапатита и карбоната кальция (ИФПМ СО РАН, г. Томск), далее по тексту рентгеноаморфные кальцийфосфатные покрытия; 2) микроплазменные кальцийфосфатные покрытия, полученные в электролите на основе истинного раствора кальция и полифосфатов щелочных металлов (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск), далее по тексту кальцийфосфатные покрытия на основе синтезированного бета-трикальцийфосфата (β-ТКФ); 3) кальцийфосфатные покрытия, полученные методом плазменноэлектролитического оксидирования (ПЭО) в цитратфосфатном и ацетатфосфатном электролитах (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток) (далее по тексту – кальцийфосфатные покрытия на основе синтезированных ГА и ТКФ); 4) кальцийфосфатные покрытия на основе биологического гидроксиапатита (ГА), полученные детонационногазовым методом (АлтГУ, г. Барнаул) (далее по тексту – кальцийфосфатные покрытия на основе биологического ГА).

В качестве образцов сравнения использовали микродуговые кальцийфосфатные покрытия, полученные в электролите с добавлением биологического ГА и карбоната кальция (ИФПМ СО РАН, г. Томск), в течение 10 лет исследований дававшие стабильные показатели в тесте эктопического остеогенеза.

В биологических экспериментах использовались мыши-самцы линии BALB/с из коллекционного фонда НИИ фармакологии CO PAMH (г. Томск). Животным под эфирным наркозом подкожно вводили по 1–2 имплантата с нанесенным в асептических условиях столбиком сингенного костного мозга (средняя площадь

костного мозга составляла 7,5 мм<sup>2</sup>), взятого из бедренной кости мышей (рис. 7.1). Костный мозг служил источником ММСК и ростовых факторов.

Для адгезии клеток органную культуру костного мозга на подложке перед введением животным культивировали в течение 60 мин в культуральной среде, содержащей 95% среды DMEM/F12 (Gibko, США) и 5% сыворотки крови эмбрионов коров (Sigma-Aldrich, США). При раздельном подкожном введении мышам подложки или фрагментов костного мозга образование тканевых пластинок не наблюдается.



Рис. 7.1. Вид органной культуры костного мозга мышей на имплантатах с кальцийфосфатным покрытием до подкожного введения мышам

Через 45 сут после имплантации животных умерцвляли эфирным наркозом в соответствии с Европейской конвенцией о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях, имплантаты извлекали (рис. 7.2), снимали тканевые пластинки с поверхности изделий, фотографировали в отраженном свете с фиксированными параметрами. Для гистологического анализа применяли стандартные методы световой микроскопии тонких срезов. Тканевые пластинки декальцинировали, заливали парафином и выполняли тонкие (10 мкм) срезы перпендикулярно поверхности имплантатов, окрашивали гематоксилином-эозином. Позитивным результатом считали рост костного мозга и / или кости на поверхности имплантата, негативным – развитие соединительной, мышечной или жировой ткани. Определяли площадь кости и костного мозга согласно принципам компьютерной морфометрии [24], как описано ранее [4, 14].



Рис. 7.2. Результаты испытания *in vivo* при эктопическом костеобразовании: *a* – образцы с покрытием через 45 сут после подкожной имплантации; *б* – вид поверхности имплантата с тканевой пластинкой, выросшей из костного мозга через 45 сут эксперимента

Известно, что имплантаты с ГА покрытием, по сравнению с титаном, показывают превосходное врастание в кость. При моделировании артрита на фоне введения вышеуказанных протезов лучшие результаты также были получены у биокерамических материалов. Кроме того, ГА покрытия оказывали более выраженное позитивное влияние на фиксацию имплантатов в стабильных и нестабильных условиях, с нагрузкой или без нее [25].

ГА слои на подложках демонстрируют как более раннюю (через 6 недель), так и позднюю (более 1 года) усиленную фиксацию имплан-

тата с костью по сравнению с имплантатами без покрытия. Кроме того, ГА, нанесенный на стержни, увеличивал степень их остеоинтеграции, препятствовал росту фиброзного слоя [26]. Кроме того, ГА покрытие значительно ослабляет процесс высвобождения, например, ионов титана из металлической подложки в биологические жидкости [27].

В наших экспериментах исследование реакции тканей показало, что через 45 сут после подкожной имплантации изучаемых подложек из ультрамелкозернистого титана с рентгеноаморфными кальцийфосфатными покрытиями, несущими сингенный костный мозг, не отмечалось признаков местной воспалительной реакции. Следует отметить высокую биосовместимость имплантатов, вызывающих только слабую инкапсуляцию (рис. 7.2, *a*), что свидетельствует о незначительной реакции подкожной клетчатки на их введение.

Адгезия клеток костного мозга является начальным этапом, определяющим в дальнейшем их кондукцию (продвижение и миграцию) по поверхности, что можно зафиксировать по площади формирующейся тканевой пластинки. Тест эктопического (подкожного) остеогенеза (биореактор *in vivo*) показал, что рентгеноаморфные кальцийфосфатные покрытия (ИФПМ СО РАН, г. Томск) способствуют миграции родоначальных клеток и их потомков. Площадь тканевой пластинки (рис. 7.2, б) увеличивается в среднем на 23% по сравнению с площадью исходного костного мозга.

Однако прилипание и продвижение по поверхности имплантата стромальных клеток (в том числе остеогенных) является необходимым, но недостаточным условием для остеогенеза. В частности, в двух сериях экспериментов только 5 из 6 (83%) или 12 из 13 (92%) тестируемых образцов с рентгеноаморфными кальцийфосфатными покрытиями способствовали формированию тканевых пластинок.

Гистологические исследования позволили доказать, что рентгеноаморфные кальцийфосфатные покрытия с высокой вероятностью (4 из 5 образцов, 80%, или 10 из 12, 83%) способствуют дифференцировке стволовых клеток в остеогенном направлении [29, 30]. На окрашенных срезах тканевых пластинок выявляется оксифильная грубоволокнистая костная ткань (рис. 7.3–7.5), замещающая базофильные участки хряща (рис. 7.4), в лакунах которой могут располагаться элементы кроветворной, жировой (рис. 7.3, 7.4) и соединительной ткани (рис. 7.5) [28–30].



Рис. 7.3. Различные типы биологических тканей, выросших на поверхности рентгеноаморфного кальцийфосфатного покрытия в тесте эктопического костеобразования: *I* – кальцийфосфатная подложка; *2* – костная ткань; *3* – элементы кроветворной и жировой ткани; окраска гематоксилином-эозином. × 100 [28]



Рис. 7.4. Грубоволокнистая костная ткань в гистологических срезах тканевых пластинок, выросших на рентгеноаморфных кальцийфосфатных поверхностях в тесте эктопического костеобразования. × 400



Рис. 7.5. Рыхлая неоформленная соединительная (1) и костная (2) ткань, выросшая из костного мозга на рентгеноаморфных кальцийфосфатных поверхностях в тесте эктопического костеобразования. × 400

Другими словами, в тесте эктопического остеогенеза на искусственной кальцийфосфатной поверхности кость развивается непрямым способом, через стадию эндохондрального окостенения. Гетеротопическая метаплазия костного мозга протекает через активацию пула донорских ММСК, дифференцирующихся в предшественники и потомки хондро- / остеобластогенеза [31]. В свою очередь, эндохондральная оссификация является важнейшим условием для развития кроветворного микроокружения, костномозговых лакун и ниш для стволовых кроветворных клеток реципиента [32].

Таким образом, именно искусственная кальцийфосфатная поверхность является источником для инженерии *de novo* естественного микроокружения, необходимого для регенерации системы «кость / костный мозг». В таком случае получено доказательство не только остеокондуктивных, но и остеоиндуктивных свойств рельефных кальцийфосфатных поверхностей, связанных с детерминированными остеогенными костномозговыми прекурсорами донора. Понятно, что чем более ранний класс из пула ММСК вовлекается в остеогенное коммитирование и дифференцировку, тем выше остеоиндуктивные потенции искусственного материала.

В связи с этим в системе *in vivo* выявлены глубокие остеоиндуцирующие потенции рентгеноаморфных кальцийфосфатных покрытий, сформированных в ИФПМ СО РАН (г. Томск) на поверхности ультрамелкозернистого титана в электролите с добавлением биологического ГА и карбоната кальция.

При биологическом тестировании *in vivo* кальцийфосфатных покрытий на основе синтезированного β-ТКФ (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) было обнаружено, что на рост костной ткани в значительной степени влияет шероховатость искусственной поверхности.

Результаты показали, что на всех дисках в 100% случаев (6 изделий из 6) определялась тканевая пластинка, выросшая из столбика костного мозга, предварительно нанесенного на подложку *ex vivo*.

Гистологический анализ тканевых пластинок показал (табл. 7.1), что индукция костной ткани из столбика костного мозга зависит от физических свойств кальцийфосфатного покрытия. При  $R_a$  в диапазоне 2–3 мкм структура тканевых пластинок состояла преимущественно из костной ткани, с лакунами, заполненными красным костным мозгом (рис. 7.6). В то же время при  $R_a$  в области 7,5 мкм выявлена, в первую очередь, соединительная и жировая ткань с примесью пучков скелетной мускулатуры (рис. 7.6) [33].

Таблица 7.1

Показатель шероховатости ( $R_a$ ), мкм	Рост костной ткани				
Крупная шероховатость покрытия					
7,33	_				
7,17	+				
7,58	_				
Вероятность роста кости	33%				
Мелкая шероховатость покрытия					
2,6	_				
3,0	+				
2,21	+				
Вероятность роста кости	67%				

Физические и биологические индексы микродуговых кальцийфосфатных покрытий, основной фазой в которых является β-ТКФ



Глава 7. Сравнительные биомедицинские аспекты

Рис. 7.6. Гистологическая картина тканевых пластинок, выросших в тесте эктопического остеогенеза на кальцийфосфатных покрытиях на основе синтезированного β-ТКФ (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) [33]. Окраска гематоксилином-эозином. × 100

В целом костная ткань на исследуемых образцах формировалась с частотой 3/6, что подразумевает остеоиндуцирующую эффективность (вероятность роста кости 50%). Тем не менее анализ зависимости роста кости от шероховатости кальцийфосфатного покрытия на основе  $\beta$ -ТКФ (см. табл. 7.1) при его одинаковом фазовом составе показывает, что при  $R_a$  порядка 7,5 мкм рост костной ткани протекает слабее (33% случаев), чем при  $R_a = 2-3$  мкм (67%).

Важным в процессе образования кости в тесте гетеротопического остеогенеза считатется соотношение в материале различных фаз фосфатов кальция. По данным Kurashina с соавт. [8, 9], которые осуществляли внутримышечную имплантацию бифазной (ГА + ТКФ) кальцийфосфатной пористой керамики внутримышечно кроликам на 6 мес, было обнаружено, что рост кости проявлялся только тогда, когда соотношение ГА и ТКФ составило 7 : 3. Если соотношение изменялось с преобладанием ТКФ над ГА, то процесс образования кости не наблюдался. Другими словами, чем выше биодеградация керамики (ТКФ более растворимая фаза, чем ГА), тем меньше ее способность к остеоиндукции.

Тем не менее при определенной шероховатости образцы с кальцийфосфатным покрытием на основе синтезированного бетатрикальцийфосфата показали результаты эктопического остеогенеза, вполне соответствующие ожидаемому диапазону роста костной ткани, установленному ранее и составляющему 67–83% [34]. Более того, фазовый состав *рентгеноаморфных кальцийфосфатных покрытий* ИФПМ СО РАН (г. Томск) при соотношении Са / Р в районе 1 свидетельствует о еще более примитивных формах фосфатов кальция [30]. Тем не менее эти покрытия обладают высокой и стабильной остеоиндуцирующей активностью, что позволило нам их выбрать в качестве эталонных для сравнительного анализа в тесте эктопического костеобразования.

Остается до конца непонятным, какие физико-химические свойства придают остеоиндуктивность кальцийфосфатным материалам. Решение этого вопроса позволит в дальнейшем сформировать новый технологический подход к созданию высокоэффективных имплантатов для регенерации костной ткани.

С точки зрения биомиметического подхода (воспроизводение клеточного и тканевого микроокружения на основе идей и основных элементов, заимствованных из живой природы), для ремоделирования костной ткани необходимым условием является как можно более полная имитация структурно-фазового состояния костной ткани искусственным материалом.

В связи с этим были проведены исследования *in vivo* панели экспериментальных образцов с различным сочетанием параметров шероховатости и фазового состава фосфатов кальция (табл. 7.2). *Кальцийфосфатные покрытия на основе синтезированного ГА* были получены в цитратфосфатном и ацетатфосфатном электролитах в ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) [35].

По фазовому составу поверхностного слоя образцы можно было разделить на две группы:

1) TiO<sub>2</sub> (анатаз) покрытия с рентгеноаморфными фосфатами кальция (9 образцов) с широким диапазоном шероховатости  $R_a$  1,97–9,13 мкм. Присутствие примитивных фаз фосфатов кальция было обнаружено с помощью элементного анализа (табл. 7.2);

2) Кальцийфосфатные покрытия с ГА и ТКФ (5 образцов) при диапазоне  $R_a = 1,79-7,21$  мкм.

Типовые представители групп указаны в табл. 7.2.

Таблица 7.2

### Некоторые физико-химические параметры поверхностных слоев, сформированных методом ПЭО

№ об- разца	Состав электролита, г/л; режим поляри- зации	<i>R</i> <sub>a</sub> , мкм	Фазовый со- став покры-	Содержание хим. элементов, ат. %		Отно- шение	
			тий	Ti	Ca	Р	Ca / P
1	Са <sub>3</sub> (С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 30; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 30; монополярный	2,15	TiO <sub>2</sub> + рентгено- аморфная фаза	11,32	3,18	3,69	0,86
2	Са <sub>3</sub> (С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 20; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 20; монополярный	2,86	TiO <sub>2</sub> + рентгено- аморфная фаза	11,49	3,11	3,28	0,95
3	Са <sub>3</sub> (С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 40; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 40; монополярный	9,13	TiO <sub>2</sub> + рентгено- аморфная фаза	6,29	9,28	5,24	1,77
4	Са <sub>3</sub> (С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 20; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 20; биполярный	1,97	TiO <sub>2</sub> + рентгено- аморфная фаза	19,07	11,73	7,21	1,63
5	Са(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 50; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 25; биполярный	1,79	$\begin{array}{c} Ca_5(PO_4)_2OH + \\ Ca_3(PO_4)_2 \end{array}$	2,57	17,22	8,85	1,94

В тесте эктопического остеогенеза было установлено, что в 1-й группе покрытий тканевая пластинка формировалась в 89% случаев (на 8 из 9 образцах). Гистологические срезы тканевых пластинок показали, что кость с лакунами, заполненными костным мозгом (рис. 7.7) или соединительной тканью (1 случай), растет на 7 из 9 образцов (78%). В двух случаях в составе тканевых пластинок выявлена рыхлая неоформленная соединительная ткань.

В 5-й группе ГА + ТКФ покрытий эффективность роста как тканевой пластинки, так и костной ткани с костным мозгом достигла 100% (в 5 случаях из 5).

Другими словами, эффективность образования из костного мозга тканевых пластинок и костной ткани для образцов ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) распределялась следующим образом: группа TiO<sub>2</sub> покрытий с рентгеноаморфными кальцийфосфатами (78%) < группа покрытий с ТКФ и ГА (100%). Во многом представленные результаты совпадают с данными, описанными ранее для микродуговых покрытий, полученных в г. Томске [14].



Рис. 7.7. Морфологическая структура тканевых пластинок, выросших на кальцийфосфатных покрытиях ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) в тесте эктопического костеобразования у мышей. Фрагменты кальцийфосфатного покрытия (1), костная пластинка (2), лакуны, заполненные красным костным мозгом (3). × 200

Таким образом, присутствие в составе шероховатого покрытия ГА и ТКФ значительно повышает стабильность (воспроизводимость) теста эктопического остеогенеза у мышей (в нашем случае с 78 до 100%). Это совпадает с результатами Тагапови и соавт. [36] при имплантации керамики на основе ГА в большеберцовую кость кролика на срок до 4 недель. В то же время нам не удалось выявить корреляционной зависимости по Спирмену эффективности формирования костной ткани от фазового состава покрытий ИХ ДВО РАН (г. Владивосток). Для показателя шероховатости поверхности  $R_a$  такой коэффициент корреляции рангов составил 0,53 (p = 0,05).

Далее на гистологических срезах было замечено, что площади костной и кроветворной тканей в разных тканевых пластинках могут заметно отличаться в зависимости от физико-химических свойств подложки (рис. 7.8).



Рис.7.8. Преимущественный рост костного мозга (*a*) либо кости (*б*) на различных подложках. Окраска гематоксилином-эозином. ×100

С помощью компьютерной морфометрии были подсчитаны площади кости (показатель созревания и дифференцировки стромальных стволовых клеток) и костного мозга (показатель созревания и дифференцировки кроветворных стволовых клеток) в составе тканевой пластинки.

Результаты показали, что в «примитивных» (TiO<sub>2</sub> с рентгеноаморфными фосфатами кальция) покрытиях и слоях, имеющих в своем составе ТКФ или ГА, диапазон изменений площади кости и костного мозга практически не различался (0,33–0,76 и 0,30– 0,74 мм<sup>2</sup> для площади кости, 0,29–0,70 и 0,30–0,54 мм<sup>2</sup> для площади костного мозга соответственно). Не было выявлено линейной зависимости показателей площади кости (S кости,  $MM^2$ ) и площади костного мозга (S костного мозга,  $MM^2$ ) от параметра шероховатости искусственных поверхностей  $R_a$ . Это связано с наличием точек экстремума (рис. 7.9) при волнообразном изменении биологических показателей.



Рис. 7.9. Зависимость площади кости и костного мозга в тканевых пластинках, выросших в тесте эктопического костеообразования, от индекса шероховатости покрытий ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) [35]

Таким образом, определенные параметры шероховатости поверхностей, несущих фосфаты кальция (или кальций и фосфор в биологически активной форме), способствуют экстремальному увеличению амплитуды роста системы «кость / костный мозг».

Тагапови et al. [36] указал на зависимость теста эктопического остеогенеза от физико-химических свойств кальцийфосфатной керамики: 1) ГА со стехиометричным молярным отношением Са / P = 1,67 обладает повышенной остеоиндуцирующей активностью; 2) увеличение скорости растворения керамики в организме повышает остеоиндуцирующую активность и снижает биосовместимость биоматериала; 3) остеоиндуцирующая активность максимальна у керамик с нерегулярным размером пор и шероховатой поверхностью.

Понятно, что биологическая активность поверхностных слоев в системе *in vivo* определяется суперпозицией специфических параметров: химическим составом, в частности значениями концентраций Са и Р, их соотношением и морфологическими особенностями (шероховатостью) кальцийфосфатного покрытия на поверхности титановых имплантатов. Однако дифференциальное значение физических и химических характеристик покрытий для ремоделирования костной ткани до сих пор обсуждается, поскольку получены неоднозначные сведения в отношении морфофункционального поведения стромальных и остеогенных клеток.



Рис 7.10. Различные вариации биологических тканей (грубоволокнистая кость, кость с костным мозгом), выросших в тесте эктопического костеобразования на поверхности кальцийфосфатного покрытия, нанесенного детонационно-газовым методом. Окраска гематоксилином-эозином. × 100

Согласно полученным нами результатам, значение шероховатости как физического параметра поверхности может заключаться в своеобразной акселерации остеогенеза. Кроме того, рельеф поверхности способствует прикреплению и удержанию стволовых клеток на имплантате в условиях постоянных знакопеременных биомеханических нагрузок.

Так, при имплантации «гладких» образцов ГА керамики, в отличие от шероховатых, в спинные мышцы собак рост кости не обнаруживался [22]. Рельеф является необходимым, но не достаточным условием эффективного костеобразования *in vivo*. Фосфаты кальция как источник биологически активных ионов создают благоприятное химическое микроокружение для остеогенных клеток и, таким образом, обеспечивают стабильность процессов костеобразования.

Следует подчеркнуть, что наши заключения характерны не только для покрытий, нанесенных вариациями методами микроду-гового оксидирования.

Кальцийфосфатные покрытия на основе биологического ГА, полученные детонационно-газовым методом (АлтГУ, г. Барнаул), также показали 100%-ную эффективность (4 из 4 образцов) роста костной ткани в тесте эктопического остеогенеза в диапазоне шероховатости  $R_a$  2–4 мкм (рис. 7.10).

### 7.2. Биологические испытания *in vitro* (клеточно-молекулярные реакции на тестируемые экспериментальные образцы имплантатов)

Разнообразие физико-механических характеристик искусственных материалов и возможность программного управления поведением стволовых клеток позволяют создавать имплантаты и искусственные органы, которые не только выполняют функциональную задачу, но и становятся неотъемлемой частью организма.

Тем не менее существующие в настоящее время основные классы материалов для биологии и медицины (металлы и их сплавы, разновидности керамики, полимеры, углерод), при всех их достоинствах, не удовлетворяют полностью биологическим и (био)механическим характеристикам живых тканей. В конечном итоге это приводит к клинической ситуации, которая называется «неуспех имплантата»: расшатывание, нарушение его целостности, присоединение инфекционных агентов, что заставляет удалять изделие раньше положенного срока службы. Возникают реальные социально-экономические потери для самого пациента и государства.

Это связано с тем, что не существует идеальных имплантатов, оптимально отвечающих требованиям регулируемой биосовместимости и биомеханики. При этом критическим звеном, определяющим эффективность и успешность любого скеффолда, является межфазная граница раздела «искусственный материал / биологические клетки и ткани» [37].

Именно на этой границе раздела происходят основные события, связанные с жизнедеятельностью клеток, образованием тканей на основе общебиологических процессов пролиферации, коммитирования, дифференцировки и созревания [38, 39]. Сложность проблемы заключается в иерархии биологических структур. Матрица внутренних органов и тканей складывается, как правило, из базальной мембраны (2D-матрикса), которая несет так называемые ниши для стволовых клеток. Стволовые клетки при своем делении образуют массу дочерних специализированных клеток, в 3Dматриксе формирующих «домены» (микротерритории). Доменная структура составляет основу отдельных компартментов, из которых складывается определенная биологическая ткань.

Поэтому дизайн искусственных матриц, которые способны биомиметически воспроизводить клеточное и тканевое микроокружение, рассматривается как обещающее направление биоинженерии биологических тканей. При этом считается, что особенности внеклеточного матрикса способны регулировать направление дифференцировки ММСК [40]. В подобном случае судьба клеточной культуры связана с суммарным воздействием, опосредованным, в том числе, через продукты растворения имплантатов и продукты жизнедеятельности многоклеточной системы, взаимодействующей с искусственной поверхностью. Одним из первоочередных вопросов биоинженерии костной ткани является биосовместимость материалов, составляющих основу скеффолдов, имплантатов, протезов и других искусственных конструкций [38]. Считается, что *in vitro* исследования являются основным инструментом в определении ответа костных клеток на искусственные поверхности [41]. Однако можно отметить лишь немного комплексных работ, посвященных взаимосвязи топографии поверхности имплантатов с дифференцировкой клеток в остеогенном направлении.

Так, в культуре остеобластов было установлено, что они реагируют на микроархитектонику подложки [42]. На гладких поверхностях (пластике, стекле и титане) клетки прикрепляются и пролиферируют, но имеют относительно низкие показатели дифференциации. При выращивании на микрошероховатых титановых поверхностях с индексом шероховатости ( $R_a$ ) 4–7 мкм пролиферация уменьшена, а дифференциация увеличена.

Достижения материаловедов в области конструирования 3Dскеффолдов для остеоиндукции, выполненных из гидроксилапатита и фосфатов кальция с известной структурой и размерностью, впервые позволили провести реальное, экспериментальное, пилотное исследование роли топографии и размеров искусственных поверхностей для остеогенной дифференцировки стромальной стволовой клетки.

Ранее целенаправленный дизайн скеффолдов из ГА и / или фосфатов кальция с помощью методов микродугового оксидирования позволил выявить *in vivo* [14, 43] и *in vitro* [44] определенную зависимость роста костной ткани и остеогенной дифференцировки ММСК от рельефа искусственной поверхности. В то же время значение химического (фазового и элементного) состава фосфатов кальция для остеогенной активности стромальных стволовых клеток до сих пор дискутируется.

В связи с этим в данном параграфе в сравнительном аспекте:

1) изучен морфофункциональный профиль культуры ММСК человека при контакте *in vitro* с кальцийфосфатными покрытиями, полученными вариациями (шероховатость, фазовый состав) мето-

да микродугового оксидирования, в биологически активном диапазоне шероховатости ( $R_a = 1,5-8$  мкм);

2) выполнено сравнение морфофункционального состояния культуры ММСК человека на кальцийфосфатных покрытиях, полученных по различным технологиям (МДО и детонационно-газовый метод).

Были выполнены испытания *in vitro* кальцийфосфатных покрытий на титановой подложке (диаметр или длина стороны 10-12 мм), полученных разными методами: 1) микродуговые кальцийфосфатные покрытия, полученные в электролите с добавлением биологического гидроксиапатита и карбоната кальция (ИФПМ СО РАН, г. Томск) (далее по тексту – рентгеноаморфные кальцийфосфатные покрытия); 2) микроплазменные кальцийфосфатные покрытия, полученные в электролите на основе истинного раствора кальция и полифосфатов щелочных металлов (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) (далее по тексту – кальцийфосфатные покрытия на основе синтезированного бета-трикальцийфосфата); 3) кальцийфосфатные покрытия, полученные методом плазменноэлектро-литического оксидирования в цитратфосфатном и ацетатфосфатном электролитах (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток) (далее по тексту – кальцийфосфатные покрытия на основе синтезированных ГА и ТКФ); 4) кальцийфосфатные покрытия на основе биологического гидроксиапатита, полученные детонационно-газовым методом (АлтГУ, г. Барнаул) (далее по тексту – кальцийфосфатные покрытия на основе биологического ГА).

При изучении образцов *in vitro* в качестве источника стромальных стволовых клеток применяли культуры фибробластоподобных клеток человека (ООО «Банк стволовых клеток», г. Томск). Препараты представляют собой морфологически однородную популяцию пренатальных клеток легкого с ограниченным сроком жизни, сохраняющую стабильный кариотип и онкогенно безопасную. Клетки свободны от посторонних вирусных (ВИЧ, гепатит, герпес и др.) и бактериальных агентов (сифилис, микоплазмы, хламидии и др.). Жизнеспособность клеток, определяемая согласно ISO 10993-5 по исключению окрашивания в тесте с 0,4%-ным трипановым синим, составила 91–93%. Характеристики популяций ММСК из различных тканей очень схожи [45]. Они обнаружены в эмбриональной [20] и легочной тканях [46]. При краткосрочном культивировании *in vitro* в остеогенной среде на подложках с кальцийфосфатным покрытием пренатальные клетки, выделенные из легкого человека, претерпевают остеогенную дифференцировку [44], в связи с чем использованная нами в экспериментах культура пренатальных стромальных клеток легкого человека может служить источником ММСК.

Шероховатость искусственных покрытий на образцах оценивали по значениям параметров вертикальных неровностей профиля с помощью измерительной системы Talysurf 5-120 (разрешающая способность 10 нм). Определяли  $R_a$  как средний результат шероховатости в пределах нескольких длин участков измерений согласно ГОСТ 2789-73.

Остеогенная среда включает в свой состав индукторы дифференцировки (как правило, дексаметазон, бета-глицерофосфат и аскорбиновую кислоту), концентрации которых несколько отличаются у разных авторов [20, 47, 48]. В то же время кальцийфосфатные материалы и покрытия сами являются промоторами пролиферации остеобластов, вызывают их активацию [49] и способствуют остеогенной дифференцировке ММСК [44].

В связи с этим для культивирования клеток на кальцийфосфатных покрытиях мы пользовались протоколом без остеогенных добавок: 80% среды DMEM/F12 (Gibko, США), 20% сыворотки крови эмбрионов коров (Sigma, США), 280 мг/л L-глутамина («Биолот», РФ), 50 мг/л гентамицина сульфат («Дарница», Украина).

Тестируемые образцы помещали в лунки (площадь 1,77 см<sup>2</sup>) 24луночных планшетов (Costar) и добавляли клеточную взвесь в концентрации  $5 \times 10^4$  жизнеспособных кариоцитов в 1 мл полной культуральной среды. Контролем роста служила культура клеток на пластике, которые к 8-м сут культивирования принимают характерную фибробластоподобную форму.

Через 4 сут культивирования имплантаты удаляли, сушили на воздухе. В дальнейшем осуществляли фиксацию прилипших к

пластику и покрытию клеток в одном из двух вариантов: 1) 30 с в парах формалина для проведения цитохимической окраски на щелочную фосфатазу (ЩФ), кислую фосфатазу (КФ-азу) или коллаген; 2) 30 мин в 2,5%-ном растворе глутарового альдегида на фосфатном буфере для выполнения растровой электронной микроскопии.

Морфологию поверхности гибридных имплантатов (подложка + кальцийфосфатное покрытие + фибробластоподобные клетки) исследовали в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете. Растровую электронную микроскопию объектов осуществляли на электронном микроскопе Phillips SEM 515, оптическую микроскопию в отраженном свете – на металлографическом микроскопе Olympus GX-71.

Активность ЩФ на цитоплазматической мембране клеток определяли согласно методу азосочетания с применением красителя гранатовый прочный или прочный синий РР. Принцип метода основан на ферментативном гидролизе нафтол-ASMX-фосфата и реакции освобожденного нафтола, образующего с красителем нерастворимый осадок в местах локализации фермента.

Инкубационную смесь готовили непосредственно перед употреблением следующим образом: к 10 мл 0,004%-ного раствора нафтол-ASMX-фосфата добавляли 9,5 мл трис-буфера (рН 8,5) и 0,2 мл 11,9%-ного сульфата магния, после чего в полученной смеси растворяли краситель. Смесь фильтровали и наносили на мазки крови, оставляя их в термостате на 30 мин, после чего инкубационный раствор сливали, а мазки, не промывая, высушивали на воздухе. В клетках ЩФ определялась в виде участков темновишневого цвета (гранатовый прочный) или синего цвета (прочный синий РР).

Кислую фосфотазу выявляли методом азосочетания по A. Goldberg, T. Barka [50]. В клетках кислая фосфотаза определялась в виде розового диффузного окрашивания цитоплазмы.

Коллаген определяли с помощью окраски по Ван Гизону. Фиксированные препараты окрашивали пикрофуксином в течение 5–7 мин при комнатной температуре. Затем быстро промывали препарат дистиллированной водой в течение 5–15 с и сушили на воздухе [51]. Результаты окрашивания оценивали методом компьютерной морфометрии для непрозрачных объектов. Вычисляли площадь и оптическую плотность объектов при помощи программы Adobe PhotoShop или ImageJ согласно статистике серых уровней [52] в модификации [4]. Площадь выражали в квадратных микрометрах, оптическую плотность – в условных единицах оптической плотности (у.е.о.п.).

Супернатанты (межклеточные жидкости) отделяли от клеточных культур, собирали в пробирки, центрифугировали при 500 g в течение 10–15 мин, по изменению биохимического профиля надосадочной жидкости определяли функциональное состояние клеточной культуры.

Количественное определение остеокальцина осуществляли с помощью тест-системы Osteometer BioTech A/S N-MID Osteocalcin One Step ELISA (Nordicbioscience diagnostics, Дания) для иммуноферментного анализа. Принцип метода заключается в использовании двух высокоспецифических моноклональных антител к человеческому остеокальцину. Одни антитела распознают среднюю часть (аминокислотный фрагмент 20–29) полипептида, захватывая его, а другие, коньюгированные с пероксидазой, – узнают N-терминальную область (аминокислотные остатки 10–16). Исследование проводилось по стандартной схеме проведения иммуноферментного анализа [53]. Результаты обрабатывались автоматически с использованием регрессии 4-parametric logistic.

В надосадочной жидкости клеточных культур определяли также функциональное состояние ММСК по активности ЩФ, концентрации кальция и фосфора, которые исследовали по общепринятой биохимической технике с применением стандартного колориметрического метода [53]. Концентрацию интерлейкинов (IL-1 $\beta$ , IL-2, IL-4, IL-6), фактора некроза опухоли-альфа (TNF $\alpha$ ) и интерферонагамма (IFN $\gamma$ ) оценивали иммуноферментным методом согласно инструкциям фирм-производителей. Учет результатов проводили с использованием фотометра для микропланшетов (Multiscan EX). Концентрацию цитокинов рассчитывали по калибровочным кривым. При оценке полученных данных были использованы методы статистического описания, а также методы проверки статистических гипотез, использующиеся в стандартных пакетах программ Statistica (версия 6.0). Для анализа имеющихся выборок данных использовали гипотезу нормальности распределения (критерий Колмогорова–Смирнова). В случае нормального распределения для оценки статистической значимости различий выборок использовали t-критерий Стьюдента, в остальных случаях – непараметрический критерий Манна–Уитни (U-тест). Полученные результаты выражали как среднее арифметическое (X), медиану (Me), 25% (Q1) и 75% (Q3) квартили, статистическую девиацию (SD) и ошибку среднего (m). С целью выявления связи между исследуемыми показателями проводили корреляционный анализ по Спирмену. Различия считались статистически значимыми при уровне значимости p < 0,05.

Как показали исследования физико-химических свойств покрытий, представленные выше, химический состав кальцийфосфатных поверхностей, полученных модификациями метода МДО (ПЭО), имеет существенные различия. Покрытия, выполненные в ИХ СО РАН (г. Новосибирск) и ИХ ДВО РАН (г. Владивосток), в отличие от образцов ИФПМ СО РАН (г. Томск), имеют высокое среднее соотношение Ca / P (> 1–1,5) и наличие фазы ГА и / или β-ТКФ. В то же время для покрытий из ИХ ДВО РАН отмечается существенный разброс концентраций кальция в различных участках покрытий и, возможно, наличие фаз оксида кальция и титаната кальция (вследствие соотношения Ca / P > 2).

Существует прямое (свойства поверхности) и опосредованное через продукты деградации влияние имплантатов на жизнедеятельность клеток и тканей [38]. Ранее, в тесте эктопического костеобразования, использованные в работе имплантаты с покрытиями индуцировали остеогенную активность клеток костного мозга мышей [14, 43], что подчеркивает их влияние на пул ММСК.

Для исключения влияния рельефа на результаты тестирования были использованы подложки в одном диапазоне шероховатости  $R_{\rm a} = 2-4$  мкм.

Изучение поведения стромальных стволовых клеток человека на тестируемых поверхностях показало, что при одинаковой шероховатости образцов, но при разном фазовом составе кальцийфосфатных покрытий, полученных в Новосибирске (ИНХ СО РАН) или Томске (ИФПМ СО РАН), количество клеток, окрашивающихся на кислую фосфатазу (табл. 7.3, рис. 7.11), оказалось практически одинаково. В то же время на покрытиях с ТКФ (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) оптическая плотность (*D*) окрашенных клеток, отражающая активность клеточной фракции фермента, возрастала в 1,5–2 раза, в то время как площадь окрашенных клеток, напротив, уменьшалась по сравнению с другими типами кальцийфосфатных покрытий.

Таблица 7.3

### Результаты компьютерной морфометрии окрашенных на кислую фосфатазу стромальных стволовых клеток на различных типах кальцийфосфатных покрытий, X (Q1–Q3)

№ группы	Название образца	<i>R</i> <sub>a</sub> , мкм	Число окра- шенных клеток на единицу площади	<i>D</i> , у.е.о.п.	<i>S</i> окраски на КФ-азу (мкм <sup>2</sup> )	
Микродуговое оксидирование						
1	Рентгеноаморфное покрытие (ИФПМ СО РАН, г. Томск)	2,76	10,36 (7–15) <i>n</i> = 14	$8,51 (5,49-11,63) n_1 = 145$	$ \begin{array}{r} 147,30 \\ (85,5-159) \\ n_1 = 145 \end{array} $	
2	ТКФ-покрытие (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)	2,80	9,33 (6,00–13,75) <i>n</i> = 3	$ \begin{array}{r} 12,45^{*} \\ (8,64-14,24) \\ n_{1} = 28 \\ p_{1,3} < 0,05 \end{array} $	$125,34* (69,25- 150,12) n_1 = 28 p_{1,3} < 0,05$	
Детонационно-газовый метод						
3	ГА покрытие (АлтГУ, г. Барнаул)	3,63	$ \begin{array}{r} 11,00\\(9,5-11,5)\\n=12\end{array} $	5,56 (3,62-7,72) $n_1 = 132$ p < 0,05	176,68 (83,25– 199,62) $n_1 = 132$	

*Примечание. n* – число исследованных полей зрения; *n*<sub>1</sub> – число подсчитанных клеток.
### Глава 7. Сравнительные биомедицинские аспекты

Такие морфофункциональные изменения позволяют предположить метаболическую активацию, прежде всего, моноцитов / макрофагов – клеток кроветворного происхождения, принимающих участие в ремоделировании кости.



Рис. 7.11. Темнопольная отражающая микроскопия покрытий с клетками, окрашенными на кислую фосфатазу. × 500 (*a*) и 1 000 (*б*)

Присутствие кроветворных клеток в использованной нами культуре стромальных стволовых клеток нельзя исключить вследствие наличия в межклеточной жидкости примеси некостной изоформы ЩФ [44]. Действительно, кислая фосфатаза – лизосомальный фермент, который обнаруживается во многих стромальных (фибробласты, остеобласты) и кроветворных клетках (моноциты / макрофаги, гранулоциты, лимфоциты) [51, 54, 55]. Позитивные на кислую фосфатазу клетки (остеокласты, моноциты / макрофаги и другие) принимают активное участие в ремоделировании кости [56].

При этом кислая фософотаза активно участвует в обмене фосфатов, обладает как гидролитической (отщепление фосфатного радикала от молекулы эфиров фосфорной кислоты), так и трансферазной функцией (перенос свободного фосфатного радикала на акцептор) [56].

Считается, что с увеличением степени растворимости кальцийфосфатного материала (ТКФ-растворимая фаза в сравнении с ГА) уменьшается ее способность к остеоиндукции [8, 9]. Тем не менее образцы ТКФ покрытий показали удовлетворительные результаты роста кости в тесте эктопического остеогенеза (§ 7.1). Возможно, подобные покрытия могут вызывать непрямую реакцию ремоделирования костной ткани *in vivo* через активацию молекулярноклеточного разрушения старой кости (или самого покрытия при подкожном остеогенезе) за счет остеокластов, клеток крови и костного мозга с последующим вовлечением остеобластов к заполнению геометрических дефектов новой костной тканью.

В случае правильности высказанного предположения при краткосрочном *in vitro* контакте культуры ММСК с ТКФ покрытиями должны уменьшаться маркеры остеогенной дифференцировки стромальных стволовых клеток. Одним из важнейших маркеров зрелых синтезирующих остеобластов является белок остеокальцин, принимающий участие в минерализации коллагенового матрикса костной ткани [20, 56].

Результаты иммуноферментного анализа показали, что на ТКФпокрытиях (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) секреция остеокальцина в межклеточную жидкость снижалась на 10% (с 8,39 ± 0,07 до 7,61 ± 0,24 нг/мл, p < 0,05) по сравнению с рентгеноаморфными кальцийфосфатными покрытиями ИФПМ СО РАН (г. Томск).

Прямое влияние искусственных материалов и покрытий на процессы костеобразования связано с активацией остеобластов и остеогенной дифференцировкой ММСК. В зависимости от наличия фтора, карбоксильной группы, доли аморфной фазы кальцийфосфатные материалы в различной степени способствуют адгезии, пролиферации и дифференцировке остеогенных прекурсоров. Так, согласно данным [16, 57], фенотипический маркер остеобластов (ЩФ) возрастал в 1–6 раз при использовании апатита, 2–6 раз – на карбоксилапатите, 3–10 раз – на кальцийдефицитном апатите.

В наших экспериментах оптическая микроскопия в отраженном свете позволила установить, что при одинаковом индексе  $R_a$  шероховатости покрытий количество окрашенных на ЩФ (т.е. начинающих созревать в остеогенном направлении) ММСК на кальцийфосфатных покрытиях более чем в 2,5–5 раз превышало таковое для оксидных поверхностей (табл. 7.4).

В свою очередь, плотность заселения клетками кальцийфосфатных покрытий, выполненных в ИФПМ СО РАН, более чем в

два раза превышала таковую для покрытий из ИХ ДВО РАН (табл. 7.4). Однако оптическая плотность таких окрашенных клеток была значительно выше в покрытиях из ИХ ДВО РАН при статистически одинаковой площади окраски на ЩФ.

Щелочная фосфатаза считается маркером остеобластов [56], дифференцирующихся в процессе культивирования из стромальных стволовых клеток. Таким образом, наличие кальцийфосфатного слоя усиливает остеогенные потенции имплантатов по сравнению с биоинертным TiO<sub>2</sub> покрытием. При этом различия в химическом составе микродуговых кальцийфосфатных покрытий играют роль в механизмах прямой индукции остеогенного созревания и дифференцировки стромальных стволовых клеток человека.

Таблица 7.4

Результаты компьютерной морфометрии окрашенных на щелочную фосфатазу (ЩФ) стромальных стволовых клеток на микродуговых покрытиях с одинаковой шероховатостью и различным фазовым составом, X ± SD(m), P

Группа, n = 3	Ra, мкм	Число ЩФ- позитивных клеток в 1 мм <sup>2</sup>	Оптическая плотность (D) ЩФ- позитивных клеток, у.е.о.п.	Площадь окраски ЩФ- позитивных клеток, мкм <sup>2</sup>
Кальцийфосфатные покрытия ИХ ДВО РАН (г. Владивосток), n <sub>1</sub> = 116	1,81±0,30 (0,17)	50±21 (9) P1 < 0,006	8,73±0,80 (0,46) P1 < 0,05	91±6 (3) P1 < 0,05
Кальцийфосфатные покрытия ИФПМ СО РАН (г. Томск), n <sub>1</sub> = 130	1,84±0,44 (0,25)	104±24 (14) P1 < 0,004 P2 < 0,001	5,77±1,62 (0,94) P2 < 0,047	143±77 (44)
ТіО <sub>2</sub> покрытия, ИФПМ СО РАН (г. Томск), <i>n</i> <sub>1</sub> =45	1,47±0,99 (0,57)	21±5 (3)	2,33±2,58 (1,49)	169±63 (36)

Примечание. n – число исследованных образцов;  $n_1$  – число подсчитанных окрашенных клеток на образцах; у.е.о.п. – условные единицы оптической плотности; P1 – статистически значимые различия с TiO<sub>2</sub> покрытиями из ИФПМ СО РАН; P2 – с покрытиями, изготовленными в ИХ ДВО РАН, согласно U-критерию Вилкоксона. При соотношении Са / Р ниже стехиометрического (покрытия ИФПМ СО РАН, г. Томск) отмечается, в большей степени, колонизация (заселение) ММСК искусственных кальцийфосфатных поверхностей за счет увеличения плотности распределения прилипающих ЩФ-позитивных клеток (остеобластов). За счет существенной тропности ММСК следует ожидать *in vivo* выраженный прирост костной массы на изделиях с таким типом кальцийфосфатных покрытий. Однако формирующаяся костная ткань будет незрелой, грубоволокнистой. Теоретически описанный характер остеогенеза на подобных покрытиях мы и наблюдали в тесте эктопического костеобразования (§ 7.1), что подтверждает полученные *in vitro* результаты.

В то же время ПЭО покрытия из ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) при нестехиометрическом Са / Р > 2 активируют преимущественно качественные изменения ММСК в остеогенном направлении, связанные с увеличением экспрессии ЩФ, одного из главных ферментов ремоделирования костной ткани.

Энергодисперсионный анализ, выполненный в ИХ ДВО РАН, позволил выявить некоторые механизмы, лежащие в основе описанных изменений в распределении и функциональном состоянии MMCK при контакте с искусственными поверхностями. Показано неравномерное распределение кальция, в отличие от фосфора, по рельефу кальцийфосфатных покрытий ИХ ДВО РАН. Наибольшее содержание кальция (23–28 ат. %) отмечалось в светлых образованиях (рис. 7.12, области *1* и *2*), на участках поверхности, имеющих чешуйчатую форму. С большой вероятностью в состав этих участков входит смесь ГА и ТКФ.

В свою очередь, ММСК заселяли именно светлые поверхностные участки покрытий (сферолиты), полученных из ИХ ДВО РАН (рис. 7.13, *a*), по-видимому, в зонах повышенного содержания ГА и ТКФ. В то же время на покрытиях ИФПМ СО РАН основное расположение стромальных стволовых клеток наблюдалось в углублениях поверхности (рис. 7.13, *б*).

Результаты, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, подтвердили данные оптической микроскопии.

В случае покрытий ИХ ДВО РАН стромальные стволовые клетки располагались поверхностно и принимали уплощенную форму (рис. 7.14).



Рис. 7.12. РЭМ-изображение покрытия с помеченными областями, в которых проводился ЭДС-анализ (покрытия ИХ ДВО РАН, г. Владивосток)



Рис. 7.13. Расположение окрашенных на щелочную фосфатазу стромальных стволовых клеток (показаны стрелками) на поверхности (*a*) кальцийфосфатных покрытий ИХ ДВО РАН и в углублениях (б) покрытий ИФПМ СО РАН. × 500 При тестировании *in vitro* изделий ИФПМ СО РАН клетки заселяли в основном углубления между сферолитами и принимали неправильную, фибробластоподобную форму (рис. 7.14).



Рис. 7.14. РЭМ-изображения стромальных стволовых клеток на поверхности кальцийфосфатных покрытий: *а* – ИХ ДВО РАН, г. Владивосток; *б* – ИФПМ СО РАН, г. Томск

Важным признаком любой биологической ткани, в том числе костной, является формирование ее стромы за счет продукции коллагенового матрикса. В опорных тканях коллагеновые волокна различных типов могут продуцироваться остеобластами и фибробластами [55].

Обработка препаратов по Ван Гизону показала позитивную реакцию, связанную с неравномерной (в виде сетки) окраской отдельных клеток (рис. 7.15). Согласно данным [55], речь может идти о начальных этапах синтеза и сборки коллагена на поверхности клеток, выступающих в качестве исходной матрицы для построения межклеточного вещества соединительной ткани и ее производных.

Интересно, что кальцийфосфатные покрытия с развитым фазовым составом (ТКФ или ГА), полученные по разным технологиям в Новосибирске и Барнауле, показали идентичные результаты теста на коллаген, несмотря на разный индекс шероховатости  $R_a$  (табл. 7.5).

Глава 7. Сравнительные биомедицинские аспекты



Рис. 7.15. Светлопольная отражающая микроскопия кальцийфосфатных покрытий с клетками, окрашенными на коллаген: *а* – рентгеноаморфное покрытие (ИФПМ СО РАН, г. Томск); *б* – ТКФ покрытие (ИХ ДВО РАН, г. Новосибирск). × 500

Таблица 7.5

Результаты компьютерной морфометрии окрашенных на коллаген
стромальных стволовых клеток на покрытиях с различной шероховатостью
и фазовым составом, X (Q1–Q3)

		Кол-во	% коллаген-		
Название	$R_{\rm a}$ ,	окрашенных	позитивных клеток		
образца	МКМ	клеток в поле	от числа засеянных		
		зрения	клеток		
	Микродуговое о	ксидирование			
ТКФ покрытие		4,60	15,53		
(ИХ ДВО РАН,	7,63	(3,5-6,5)	(11,82-21,95)		
г. Новосибирск)		<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10		
Рентгеноаморфное		11,17*	37,72*		
покрытие	2.80	(9–14)	(30,39–47,28)		
(ИФПМ СО РАН,	2,89	n = 6	n = 6		
г. Томск)		<i>p</i> < 0,05	<i>p</i> < 0,05		
	Детонационно-г	азовый метод			
		4,40	14,86		
(A = T = T = T = T = T = T = T = T = T =	3,48	(4–5)	(13,51–16,88)		
(Алтту, г. барнаул)		n = 10	<i>n</i> = 10		

\* Статистически значимые различия по сравнению с показателями покрытий, сформированных в других городах; *n* – число подсчитанных полей зрения.

В то же время на изделиях ИФПМ СО РАН (г. Томск), «примитивных» по составу фосфатов кальция, плотность распределения коллаген-позитивных стромальных стволовых клеток возрастала на 142–154%.

Известно, что рельеф минерализованной кости оказывает заметное влияние на судьбу клеток [58]. В таком случае можно предположить, что рельеф кальцийфосфатной поверхности в большей степени, чем фазовый состав фосфатов кальция, оказывает влияние на синтез органического (волокнистого) матрикса костной ткани.

При высоких индексах шероховатости покрытий ( $R_a > 3$  мкм) снижение синтеза коллагена *in vitro* может свидетельствовать об уменьшении вероятности образования костной ткани *in vivo*, что и было зафиксировано для покрытий ИХ ДВО РАН (г. Новосибирск) в тесте эктопического остеогенеза.

Разнообразные технологические приемы позволяют получать покрытия с вариациями физико-химических свойств. С помощью детонационно-газового метода возможно сформировать кальцийфосфатные покрытия с гидроксилапатитовой фазой и приближением к стехиометрическому составу (соотношение Ca / P = 1,67), считающемуся идеальным с биологической точки зрения.

Действительно, использованная нами культура клеток, как источник ММСК человека, активно заселяет ГА покрытия, сформированные детонационно-газовым методом, и окрашиваются на ЩФ (табл. 7.6). Согласно [55], активность фермента возрастает по мере созревания клеток.

В то же время при одинаковой оптической плотности клеток, окрашенных на ЩФ, темпы колонизации (за 4 сут культивирования) микродугового покрытия с «примитивным» фазовым составом оказались в три раза выше при значительно меньшей (на 61%) площади окраски клеток (табл. 7.6).

Анализ данных наводит на мысль, что на МДО покрытиях клетки, способные проявлять фибробластоподобную морфологию и активно окрашивающиеся на Щ $\Phi$ , стремятся занять меньшую микротерриторию, что свидетельствует в пользу изменения их формы в сторону округления.

Известно, что фибробласты распластываются на гладких поверхностях, занимая обширную территорию. Остеобласты, активно синтезирующие костный матрикс, имеют более правильную форму (округлую, овальную, пирамидальную), располагаясь на меньшей площади поверхности (рис. 7.16).

Таблица 7.6

# Результаты компьютерной морфометрии окрашенных на щелочную фосфатазу стромальных стволовых клеток на покрытиях с различным фазовым составом, X (Q1–Q3)

Образец	<i>R</i> <sub>a</sub> , мкм	Число ЩФ- позитивных клеток в 1 мм <sup>2</sup>	Оптическая плотность (D) ЩФ-позитивных клеток, у.е.о.п.	Площадь окрас- ки ЩФ- позитивных клеток, мкм <sup>2</sup>				
Микродуговое оксидирование								
Кальцийфосфатные покрытия ИФПМ СО РАН (г. Томск), <i>n</i> = 10	2,87	22,82* (11,93–27,12) <i>p</i> < 0,05	$ \begin{array}{r} 35,42\\(31,35-41,35)\\n_1=29\end{array} $	$80,24* (39,73-98,09) n_1 = 29 p < 0,05$				
	Дето	онационно-газов	ый метод					
ГА покрытие (г. Барнаул), <i>n</i> = 10	3,93	7,43 (3,38–13,51)	$32,29(19,72-46,79)n_1 = 11$	$206,66 (93,25-301,5) n_1 = 11$				

\* Статистически значимые различия; *n* – число подсчитанных снимков (полей зрения); *n*<sub>1</sub> – число подсчитанных клеток в полях зрения.



Рис. 7.16. Растровая электронная микроскопия клеток на кальцийфосфатной поверхности. Представлены фибробласт (*a*) и остеобласт (*б*) вытянутой и округлой формы соответственно. × 1 250 (*a*) и 2 500 (*б*)

Таким образом, стромальные стволовые клетки могут созревать, меняя свою морфологию при *in vitro* взаимодействии с искусственным рельефом с различным фазовым составом.

# 7.3. Цитокиновые и метаболические реакции на тестируемые экспериментальные образцы имплантатов

Контроль судьбы стволовых клеток со стороны микроокружения включает в себя разнообразные компоненты экстрацеллюлярного матрикса (продукты жизнедеятельности клеток, ионы, цитокины, интегрины, фибриллярные белки и т.д.) [59].

В зарубежной и отечественной литературе появляются работы, посвященные изучению цитокинового профиля культур стромальных, в том числе стволовых клеток [38, 60, 61]. Все больший интерес исследователи стали проявлять к пониманию возможных механизмов цитокиновой регуляции процессов физиологического, репаративного и патологического ремоделирования костной ткани.

В зависимости от физико-химических свойств (степень кристалличности и пористости, растворимость, шероховатость поверхности, элементный и фазовый состав и т.д.) различные образцы кальцийфосфатных материалов обладают разной способностью поддерживать костеобразование [12]. Растворение искусственного кальцийфосфатного матрикса является важным компонентом усиления его остеогенных свойств [62]. Это связано, в первую очередь, с увеличением концентрации внеклеточного кальция, играющего важную роль в регуляции пула стромальных и кроветворных стволовых клеток [63].

В связи с этим в сравнительном аспекте изучали *in vitro* цитокиновый профиль, биохимическую активность (ЩФ) и ионный состав (кальций, фосфор) культуры ММСК (пренатальных стромальных клеток легкого человека) при краткосрочном (4 сут) контакте с кальцийфосфатными покрытиями, выполненными в различных вариациях микродугового оксидирования. Методика культивирования описана в § 7.2.

Результаты исследований показали (табл. 7.7), что на метаболическом (биохимическом и ионном) уровне сравниваемые покрытия вели себя принципиально одинаково, что говорит об однотипности их действия *in vitro* на функциональное состояние стромальных стволовых клеток.

Во-первых, кальцийфосфатные покрытия выступали для клеток в качестве источника минеральных веществ, поскольку в их присутствии резко (в 1,5 раза) возрастало, в сравнении с культурой клеток на пластике, содержание фосфатных (РО<sub>4</sub><sup>2-</sup>) групп в культуральной жидкости за счет клеточных механизмов деградации поверхности.

Во-вторых, увеличение концентрации неорганического фосфора в биологической среде, без изменения концентрации кальция, свидетельствовало, по-видимому, в пользу растворения покрытий, дефицитных по катионам. Фосфатные группы являются активными регуляторами жизнедеятельности стволовых и зрелых клеток костного мозга и кости. Их концентрация в биологических жидкостях реципрокно связана с содержанием ионов кальция, в том числе за счет образования апатитов и их отложения в костном матриксе [56].

Можно предполагать, что именно растворимость / резорбция покрытия индуцирует секреторную активность ММСК. Действительно, использованные нами в экспериментах *in vitro* образцы с кальцийфосфатным покрытием активно растворяются в модельных биологических жидкостях и стимулируют костеобразование *in vivo* [64].

Тем не менее, согласно корреляционному анализу, при повышении шероховатости кальцийфосфатных покрытий концентрация кальция в межклеточной жидкости снижается ( $r_s = -0.94$ ; n = 6; p < 0.005). Таким образом, сложный рельеф, по-видимому, увеличивает вероятность обратного отложения аморфных фосфатов кальция на поверхности изделий. В свою очередь, физический ( $R_a$ ) и ионный (кальций) факторы тесно связаны с индексами метаболического (ЩФ) и функционального (цитокины) состояния клеток (табл. 7.8). Другими словами, в присутствии кальцийфосфатных матриксов в культуре клеток *in vitro* выстраивается система прямых и обратных связей физического, химического и органического контроля судьбы ММСК. При этом триггером морфофункциональных процессов является рельеф кальцийфосфатных покрытий. Таблица 7.7 выделенных из легкого человека при 4-суточном культивировании на кальцийфосфатных покрытиях, Метаболические показатели и цитокиновый профиль культуры пренатальных стромальных клеток, нанесенных вариациями микродугового оксидирования, X ± SD(m)

				Концент	рация в ме:	жклеточно	й жидкост	ги, пг/мл		
Группа	R <sub>a</sub> , MKM	Са, MM/л	Р неорг., мМ/л	ЩФ, Е/л	TNFα	IL-1β	IL-6	$IFN\gamma$	IL-2	IL-4
Культура кле- ток на пласти- ке, <i>n</i> = 3	I	1,20±0,12 (0,07)	$0,98\pm0,09$ (0,05)	35,43±1,07 (0,62)	$3,44\pm0,40$ (0,23)	$0,60\pm0,22$ (0,13)	$5,16\pm0,99$ (0,57)	$2,88\pm0,26$ (0,15)	24,0±2,98 (1,72)	$_{(0,09)}^{0,17\pm0,16}$
Кальцийфос- фатные по- крытия ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) <i>n</i> = 6	$2,08\pm 1,43$ (0,58)	$1,11\pm 0,22$ (0,09)	$\begin{array}{c} 1,45\pm0,07*\\ (0,03)\\ p<0,0006 \end{array}$	29,32±4,32 (1,93)	$6,52\pm1,60*$ (0,65) p < 0,015	$\begin{array}{c} 0,03\pm 0,17*\\ (0,07)\\ p<0,004 \end{array}$	$3,06\pm0,53*$ (0,22) p < 0,004	$3,79\pm2,29$ (0,94)	23,13±8,51 (3,47)	-0,025±0,11 (0,04)
Кальцийфос- фатные по- крытия ИФПМ СО РАН (г. Томск), <i>n</i> = 3	$1,84\pm0,44$ (0,25)	1,22±0,05 (0,03)	$1,44\pm0,07*$ (0,04) p < 0,0022	34,13±1,67 (0,97)	$5,88\pm 1,72*$ (0,99) p < 0,05	$0,28\pm0,34$ (0,20)	$3,48\pm0,92$ (0,53)	$3,03\pm1,05$ (0,61)	$27,49\pm3,0$ (1,73)	-0,017±0,16 (0,09)
* Отличия с по ИФПМ СО РАН	казателям [ (г. Томсі	ии культур к); <i>n</i> – числ	ы клеток то использ	на пласти зованных с	іке по U-к) образцов (л	ритерию 1 іунок план	<u>Манна–Уи</u> шета).	тни; # – с	: группой	покрытий

#### Таблица 7.8

## Матрица корреляционных связей молекулярных параметров культуральной среды при 4-суточном культивировании стромальных стволовых клеток человека на образцах с кальцийфосфатным покрытием

Показатель	R <sub>a</sub>	IL-2	IL-4	Кальций	Щелочная фосфатаза
R <sub>a</sub>		$r_S = -0.89;$ n = 6; p < 0.019	_	$r_S = -0.94;$ n = 6; p < 0.005	$r_S = -1.0;$ $n = 6; p < 10^{-6}$
IL-2	$r_S = -0,89;$ n = 6; p < 0,019		_	$r_S = 0,83;$ n = 6; p < 0,042	$r_S = 0,89;$ n = 6; p < 0,019
IL-4	_	_		_	_
Кальций	$r_S = -0.94;$ n = 6; p < 0.005	$r_S = 0,83;$ n = 6; p < 0,042	—		$r_S = 0.95;$ n = 6; p < 0.005
Щелочная фосфатаза	$r_S = -1,0;$ n = 6; $p < 10^{-6}$	$r_S = 0,89;$ n = 6; p < 0,019	_	$r_S = 0.95;$ n = 6; p < 0.005	

Примечание. r<sub>S</sub>- здесь и далее коэффициент корреляции рангов по Спирмену.

Ответ клеток *in vitro* на контакт с искусственными поверхностями, включая цитокиновый профиль, различается в зависимости от свойств искусственных материалов [65]. Изменение метаболического (функционального) статуса клеток является непременным условием их адаптивной реакции на контакт с раздражителями.

Результаты показали, что культура ММСК человека реагировала на микродуговые кальцийфосфатные покрытия с усилением секреции  $\text{TNF}\alpha$ , по сравнению с контролем на пластике. В то же время выход интерлейкинов IL-1 и IL-6 (ПЭО покрытия, г. Владивосток) достоверно снижался.

Известна секреция провоспалительных молекул TNFα, IL-1 и IL-6 3-суточной культурой некоммитированных MMCK на пластике в процессе ранней пролиферации и дифференцировки клеток [61]. Контакт с кальцийфосфатным покрытием на титане (в первую очередь ИХ ДВО РАН, г. Владивосток) модулировал их провоспалительную функциональную активность, также направленную *in vivo* на запуск процессов молекулярного ремоделирования как кости, так и имплантата. Действительно, TNFα является аутокринным фактором регуляции MMCK [20], тормозит их дифференцировку в остеобласты [66], стимулирует пролиферацию фибробластов [67], их ферментативную и секреторную активности [68], активирует остеокласты к ремоделированию топографии кости и имплантатов [38].

В целом, аппроксимируя поведение микродуговых кальцийфосфатных покрытий в культуре стромальных стволовых клеток человека на функционально-метаболическом уровне, следует сказать, что оно практически не отличается при разных модификациях микродугового оксидирования. Однако тропность ММСК (отмечено по плотности распределения клеток, § 7.2) в два раза выше к поверхностям, сформированным в ИФПМ СО РАН (г. Томск).

# 7.4. Сравнительный анализ влияния кальцийфосфатных покрытий на подложках титана и циркония на их биологические свойства

К числу металлических материалов, обладающих такими положительными свойствами, как высокая биосовместимость, хорошая коррозионная стойкость, биоинертность, гипоаллергенность, отсутствие токсичности, относится чистый титан. В России производят технически чистый титан марок ВТ1-0 и ВТ1-00, разрешенный для применения в медицине. Основным недостатком и сдерживающим фактором для расширения спектра применения чистого титана в дентальной имплантологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии является низкий уровень его механических свойств.

Наиболее широкое применение нашли сплавы системы TiAlV (BT6/Ti6Al4V/Grade 5 и другие титановые сплавы), которые, помимо биосовместимости, характеризуются высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью, усталостной прочностью и износостойкостью. Тем не менее токсичность ванадия и побочные эффекты, связанные с большой вероятностью образования тромбов и неврологических расстройств, обусловленные влиянием ионов алюминия, создают проблемы при использовании титановых сплавов. На сегодняшний день общепризнанным является положение о недопустимости содержания токсических элементов в имплантируемых материалах. Таким образом, с точки зрения биологической совместимости, более перспективными представляются материалы, относящиеся к группе «чистого титана».

В последнее время в медицине находит применение «чистый» наноструктурный и / или ультрамелкозернистый титан, механические свойства которого соответствуют среднелегированным титановым сплавам (ВТ6, ВТ16), за счет формирования однородной наноразмерной или ультрамелкозернистой структуры методами интенсивной пластической деформации. Верхний предел термостабильности структуры и механических свойств наноструктурного титана не превышает 350°С [30, 69]. В то же время для формирования микродугового кристаллического кальцийфосфатного покрытия на титане необходим отжиг при 800–850°С [30].

Перспективными с точки зрения замены титана являются цирконий-ниобиевые сплавы, которые имеют более высокие механические характеристики, относятся к классу вентильных металлов, являются биосовместимыми [38, 70], вследствие чего могут быть использованы для нанесения кальцийфосфатных покрытий [71] и могут применяться в ортопедии и травматологии [72].

Формирование покрытия в микродуговом разряде связано с протеканием высокотемпературных химических процессов в зоне локальных микроплазменных или микродуговых разрядов под воздействием внешнего источника высокого напряжения, за счет чего происходит окисление основного материала и перенос в покрытие ультрадисперсной фазы, находящейся в электролите. Химический состав, структуру и свойства слоев формируемого покрытия определяют природа обрабатываемого металла, параметры процесса и компоненты электролита, попавшие в зону действия разряда [73].

В связи с этим выполнено сравнительное *in vitro* изучение биологических свойств кальцийфосфатных покрытий, нанесенных методом МДО на поверхность титана или циркония, легированного ниобием. Биологические свойства были исследованы на основе реакции стромальных стволовых клеток на кальцийфосфатные микродуговые покрытия, выполненные на титане или цирконий-ниобиевом сплаве, по изменениям морфологических, метаболических (щелочная фосфатаза, кальций, фосфор) и молекулярных (секреция цитокинов) показателей клеточной культуры. Методика культивирования представлена в § 7.2.

В литературе выделяют прямое (свойства искусственной поверхности) и опосредованное (через продукты деградации) влияние имплантатов на жизнедеятельность клеток и тканей [38]. Постановка текущего эксперимента *in vitro* позволила выяснить морфофункциональное состояние клеток, прикрепляющихся к поверхности биопокрытий (прямой контакт) или к пластиковой поверхности культурального планшета вне зоны непосредственного контакта с диском.

РЭМ-исследование прямого 4-суточного контакта культуры ММСК (пренатальных стромальных клеток легкого человека) показало, что микродуговое кальцийфосфатное покрытие, независимо от состава металлической подложки, способствовало морфологическому созреванию клеток. При контакте с микродуговыми кальцийфосфатными покрытиями обнаруживались две популяции клеток: 1) хорошо распластанные клетки округлой формы диаметром 10–20 мкм с одиночными псевдоподиями (рис. 7.17). Аналогичные округлые клетки были выявлены на TiO2-подложках без кальцийфосфатного покрытия; 2) фибробластоподобные клетки, располагающиеся в углублениях между сферолитами (рис. 7.18).

Другими словами, микродуговое кальцийфосфатное покрытие, независимо от состава металлической подложки, способствовало морфологическому созреванию культуры ММСК в фибробластоподобные клетки.

Оптическая микроскопия в отраженном свете также выявила одиночные клетки, окрашенные на ЩФ (рис. 7.19). При этом резко (в 3–5 раз) возрастало количество ЩФ-позитивных клеток по сравнению с показателем на TiO<sub>2</sub> покрытии (табл. 7.9). В то же время функциональная активность стромальных клеток, зафикси-

рованная по цитохимической окраске на ЩФ (оптическая плотность и площадь окраски), на разных подложках практически не менялась.

Согласно [20, 47], ЩФ является в настоящее время реальным молекулярным маркёром остеобластов. Микродуговое кальцийфосфатное покрытие, в отличие от TiO<sub>2</sub> покрытий, способствует росту костной ткани в эктопическом тесте на мышах [14].



Рис. 7.17. РЭМ округлых стромальных стволовых клеток человека на кальцийфосфатном покрытии, сформированном на титане (*a*) и цирконии (*б*). × 5 000



Рис. 7.18. РЭМ фибробластоподобных пренатальных клеток легкого человека, на кальцийфосфатном покрытии, сформированном на титане (*a*) и цирконии (*б*). × 10 000 (*a*) и 5 000 (*б*)

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 7.19. Оптическая отражающая микроскопия стромальных стволовых клеток человека, положительно окрашиваемых на щелочную фосфатазу, на кальцийфосфатном покрытии на титане (*a*) и цирконии (*б*). × 500

В связи с этим повышенная плотность распределения *in vitro* ЩФ-позитивных стволовых клеток на кальцийфосфатных поверхностях следует считать важным предиктором ее потенциальной остеогенной активности *in vivo*.

Таблица 7.9

# Морфофункциональные показатели пренатальных стромальных клеток легкого человека, прилипающих к поверхности тестирумых образцов и окрашенных на щелочную фосфатазу, на 4-е сут культивирования, X <u>+</u> SD(m)

Исследуемая груп-	Оптическая	Плошаль окраски кла	Число ЩФ-
па образцов с по-	плотность кле-	ток на ШФ мкм <sup>2</sup>	позитивных
крытием, <i>n</i> = 3	ток (D), у.е.о.п.	Ток на щФ, мкм	клеток в 1 мм <sup>2</sup>
ті	$2,33 \pm 2,58(1,49)$	$168,55 \pm 62,69(36,19)$	$20 \pm 5(3)$
11	$n_1 = 41$	$n_1 = 41$	$n_2 = 30$
	$5.77 \pm 1.62(0.04)$	$1/12, 28 \pm 76, 61(1/1, 22)$	$104 \pm 24(14)$
Ti + КФ	$5,77 \pm 1,02(0,94)$	$143,28 \pm 70,01(44,23)$	$n_2 = 30$
	$n_1 - 74$	$n_1 - 74$	$p_1 < 0,004$
	$5.15 \pm 1.00(1.10)$	$160.60 \pm 43.41(25.06)$	$74 \pm 6(3)$
ZrNb + KΦ	$5,15 \pm 1,90(1,10)$	$100,09 \pm 43,41(23,00)$	$n_2 = 30$
	$n_1 - 115$	$n_1 - 115$	$p_1 < 0,0003$

Примечание. n – число тестируемых образцов изделий;  $n_1$  – число подсчитанных клеток на цифровых снимках;  $n_2$  – число просмотренных снимков. С каждого образца снимали по 10 снимков;  $p_1$  – статистически значимые различия с образцами Ті без покрытия. КФ – микродуговое кальцийфосфатное покрытие; ЩФ – щелочная фосфобаза.

Использование возможностей программы ImageJ для обработки цифровых изображений клеток, прилипающих к пластику вне зоны прямого контакта с искусственным материалом (рис. 7.20), позволило определять как функциональный (оптическая плотность при окраске на ЩФ), так и морфологические клеточные показатели, в частности площадь клетки (мкм<sup>2</sup>), округлость (индекс растет от 0 до 100% идеального круга) и эллипсоидность ее формы (индекс более 1). Площадь свидетельствует о степени распластывания клетки на искусственной поверхности, уменьшение индекса округлости – о ее неправильной форме вследствие появления псевдоподий, эллипсоидность – об удлинении стромальной стволовой клетки при ее морфологической плотности ММСК при цитохимической окраске на ЩФ позволяет предполагать их остеогенное коммитирование.

Результаты компьютерной морфометрии (с использованием программы ImageJ) стволовых клеток на пластике показали различное влияние тестируемых образцов с покрытиями на морфофункциональное состояние клеток (табл. 7.10).



Рис. 7.20. Состояние культуры стромальных стволовых клеток через 4 сут культивирования на пластике. Окраска на щелочную фосфатазу, оптическая микроскопия в проходящем свете. × 150

По сравнению с контрольной культурой (клетки на пластике без добавления тестируемого образца), TiO<sub>2</sub> покрытия тормозили морфологическое (индекс округлости клеток вырос на 3% в сравнении с контролем, p < 0,0003) созревание ММСК человека, но усиливали их функциональное коммитирование в остеобласты (D = 131% от контроля,  $p < 4 \times 10^{-6}$ ).

Микродуговое кальцийфосфатное покрытие на титановой подложке вызывало распластывание стволовых клеток (рост средней площади клеток с 397 до 454 мкм<sup>2</sup>, p < 0,0005) и наиболее активное остеогенное созревание (*D* клеток после окраски на ЩФ составила 142% от контроля,  $p < 10^{-6}$ ). Тем не менее правильная (округлая) форма клеток не менялась в сравнении с контролем.

Цирконий-ниобиевая металлическая подложка придавала кальцийфосфатному покрытию, сформированному аналогичным микродуговым методом, биоактивные свойства, отличные от кальцийфосфатного слоя на титане. Добавление подобных имплантатов в клеточную культуру приводило к максимальному распластыванию клеток (площадь клеток в среднем 475 мкм<sup>2</sup>,  $p < 2 \times 10^{-6}$ ) и их морфологическому созреванию в фибробластоподобные формы эллипсоидность 1,25 (максимальная 1.31 при в контроле, *p* < 0.0004) с псевдоподиями (минимальный индекс округлости 69% при 74% в контроле,  $p < 7 \times 10^{-6}$ ). Однако оптическая плотность ЩФ-позитивных клеток, свидетельствующая о функциональном (остеогенном) созревании ММСК, не менялась в сравнении с контролем (культура клеток на пластике).

Анализ ионного состава межклеточной жидкости, секретируемой клеточными культурами, показал статистически значимое накопление фосфатных групп (до 147–164% от контроля на пластике) при использовании подложек с кальцийфосфатным покрытием. При этом максимальное растворение кальцийфосфатного слоя в жидкую фазу культуры отмечалось с Zr-Nb субстрата (табл. 7.11). В работе [74] считается, что опосредованное влияние костного матрикса на стволовые клетки связано, прежде всего, с ионами кальция, выделяющимися при его ремоделировании.

Таблица 7.10

с тестируемыми образцами, на 4-е сут культивирования, X <u>+ </u> SD(m)							
Исследуе- мая группа образцов с покрытием	Площадь клетки, мкм <sup>2</sup>	Округлость клетки, %	Эллипсо- видная форма, у.е.	Оптическая плотность (D), у.е.о.п.	Число клеток		
Контроль (пластик)	$397,43 \pm 36,52(6,67)$	74 ± 3(1)	$1,25 \pm 0,04(0,01)$	$0,26 \pm 0,04(0,01)$	2 854		
TiO <sub>2</sub>	401,12 ± 44,68(8,6)	$77 \pm 3(1)$ p < 0,0003	$1,27 \pm 0,03(0,01)$	$0,34 \pm 0,08(0,01)$ p < 0,000004	1 298		
Ti + KΦ	$453,66 \pm 69,14(15,09)$ p < 0,0005	$74 \pm 4(1)$	$1,27 \pm 0,05(0,01)$	$0,37 \pm 0,09(0,02)$ p < 0,000001	539		
ZrNb + KΦ	$475,38 \pm 48.45(13,44) \\ p < 0,000002$	$69 \pm 3(1)$ p < 0,000007	$\begin{array}{c} 1,31 \pm \\ 0,04(0,01) \\ p < 0,00004 \end{array}$	$0,25 \pm 0,05(0,01)$	314		

### Морфофункциональные показатели пренатальных стромальных клеток легкого человека, окрашенных на щелочную фосфатазу вне зоны контакта с тестируемыми образцами, на 4-е сут культивирования, X + SD(m)

Примечание. Отмечены статистически значимые различия по сравнению с показателями в контроле; КФ – микродуговое кальцийфосфатное покрытие; у.е.о.п. – условные единицы оптической плотности.

Тем не менее в нашем эксперименте концентрация кальция в межклеточной жидкости практически не менялась (табл. 7.11). Полученные данные позволяют предположить, что градиент фосфат-ионов в биологической жидкости при деградации имплантатов (ZrNb + K $\Phi$  > Ti + K $\Phi$  > TiO<sub>2</sub>), имитирующих структуру и свойства минерального матрикса кости, способен опосредовать ответную структурно-функциональную реакцию ММСК, связанную с их морфологической трансформацией в фибробластоподобные формы либо функциональным коммитированием в остеобласты.

По крайней мере, для 4 исследованных групп (n = 12) удалось выявить прямую корреляционную связь концентрации PO<sub>4</sub><sup>2–</sup>-групп в межклеточной жидкости с цитологическими показателями, такими как площадь клеток ( $r_s = 0.8$ ; p < 0.003), прилипших к пластику, и удлинение (эллипсоидность) их формы ( $r_s = 0.8$ ; p < 0.003). Для кальция в нашем эксперименте подобных закономерностей не выявлено. При этом секреция ЩФ в жидкую среду, свидетельствующая об отложении фосфатов кальция и синтезе межклеточного минерального костного матрикса [56], не менялась (табл. 7.11). При округлой морфологии клеток можно считать, что культура ММСК в функциональном плане оставалась *in vitro* более или менее незрелой. В таком случае центрами отложения апатитов могли быть ЩФ-позитивные клетки, прилипающие к образцам и пластиковой поверхности культуральных планшетов.

Морфофункциональные вариации клеточной культуры вокруг имплантатов могут быть обусловлены не только деградацией самих изделий, но и секреторной реакцией клеток, прилипающих к искусственным поверхностям. Ответ клеток *in vitro* на контакт с искусственными поверхностями, включая цитокиновый профиль, активно изучается [75] и различаются в зависимости от свойств искусственных материалов [65].

Наиболее многочисленной группой биологически активных веществ, влияние которых на процессы и механизмы гибели здоровых и патологически измененных клеток считается доказанным, являются цитокины, представляющие собой систему клеточных медиаторов. К их числу относят интерфероны, колониестимулирующие факторы, трансформирующие ростовые факторы, хемокины и интерлейкины. Перечисленные молекулярные агенты активно участвуют в процессах позитивной и негативной молекулярной регуляции ремоделирования костной ткани [38].

В работе были смоделированы *in vitro* возможные механизмы функциональной активности стромальных стволовых клеток, опосредованные через секрецию цитокинов в многоклеточной системе при контакте с искусственными материалами, несущими кальцийфосфатное покрытие.

Результаты показали (табл. 7.11), что культура ММСК человека реагировала на контакт с пластиковой поверхностью планшетов преимущественным увеличением секреции IFN $\gamma$  и IL-6 по сравнению с базальным уровнем цитокинов в безклеточной среде. Ответная реакция стромальных стволовых клеток в ответ на добавление в лунки титановых дисков с TiO<sub>2</sub> покрытием усиливалась по сравнению с контролем на пластике за счет повышения секреции TNF $\alpha$  (на 44%) и IFN $\gamma$  (на 74%).

Биохимические и молекулярные показатели культуры пренатальных стромальных клеток легкого человека Таблица 7.11 при 4-суточном культивировании на покрытиях, нанесенных микродуговым способом на различные подложки,  $X \pm SD(m)$ 

	IL-4		0,035		$0,17 \pm 0,16$	(0,0,0)		$0.09 \pm 0.04$	(0,02)	M, n = 3		$0,017 \pm 0,16$	(0,0)	к. -	ITHEM, $n = 3$		$0,053 \pm 0,012$	(0,007)		H HOLLINGEO
	IL-2		21,96		$24,0\pm 2,98$	(1,72)	ытием, $n = 3$	$23.70 \pm 2.11$	(1,22)	Ф покрытие		$27,49 \pm 3,0$	(1,73)	n. F	ым КФ покрь	$17,49 \pm 0,80^*$	(0,46)	p2 < 0,022	p3 < 0,000	onno conco
нтах, пг/мл	$IFN\gamma$		0,225	= 3	$2,88 \pm 0,26$	(0,15)	с ТіО2 покр	$5,00 \pm 0.91 *$	p2 < 0.018	одуговым К		$3,03\pm1,05$	(0,61)		микродугові		$3,64 \pm 1,98$	(1,15)		
супернатан	IL-6	ады	0	пластике, п	$5,16 \pm 0.99$	(1,2,0)	х образцов	$5.09 \pm 0.51$	(0,30)	нцов с микр		$3,48\pm0,92$	(0.53)		образцов с 1		$4,45 \pm 0,40$	(0, 23)		CH CH CHH
казателей в	IL-1β	ральной сре	0,22	клетки на 1	$0,60 \pm 0,22$	(0, 13)	и титановы	$0.57 \pm 0.24$	(0,14)	ювых образ		$0,28\pm0,34$	(0,20)		ниобиевых		$0,64 \pm 0,21$	(0, 12)		EDUTION: 1
нтрация по	$TNF\alpha$	Фон культу	4,14	гоподобные	$3,44 \pm 0,40$	(0,23)	присутстви	$4,96 \pm 0,88^{*}$	(0,51) p2 < 0.05	ствии титан	* 2 1 1 00 3	$3,58 \pm 1,12^{\circ}$	(66'0) 	co, 0 < 2q	и цирконий-		$3,76 \pm 0,34$	(0, 20)		To monitorio
Конце	ЩФ, Е/л	-	37,4	Фибробласт	$35,43 \pm 1,07$	(0, 62)	ые клетки в	$34.20 \pm 3.16$	(0,88)	ки в присут		$34,13 \pm 1,67$	(0, 97)		присутствии		$34,30 \pm 0,85$	(0,60)		
	Р неорг., мМ		1,11		$0,98 \pm 0,09$	(0,0)	астоподобн	$1.20 \pm 0.11$	(0,06)	цобные клет	$1,44 \pm 0,07^{*}$	(0,04)	p2 < 0,002	p3 < 0,034	ые клетки в	$1 61 \pm 0.06*$	$0.04 \pm 0.00$	$p_3 < 0.05$	(J	
	Са, мМ		1,24		$1,20 \pm 0,12$	(0.0.1)	Фибробл	$1.29 \pm 0.07$	(0,04)	бластопод		$1,22 \pm 0,05$	(0,03)		ндодопот		$1,23 \pm 0,02$	(0,01)		
Исстение	мая группа		1		2	I			τ <b>η</b>	Фибро		-	4		Фиброблас		v	r		

Статистически значимые различия с соответствующеи группои; *и* – число изученных образцов (лунок планшета); КФ – микродуговое кальцийфосфатное покрытие; IL – интерлейкин. В случае микродугового кальцийфосфатного покрытия на титане также увеличивался выход TNFα в жидкую часть клеточной культуры (на 71% в сравнении с контролем на пластике, табл. 7.11).

Известна секреция молекул TNFα в 3-суточной культуре некоммитированных MMCK на пластике в процессе ранней пролиферации и дифференцировки клеток [61]. Контакт *in vitro* стромальных стволовых клеток с изделиями, согласно представленным в табл. 7.11 данным, способствует определенному росту межклеточных концентраций провоспалительных цитокинов (IL-6, TNFα), направленных *in vivo* на запуск процессов молекулярного ремоделирования как кости, так и имплантата [38].

Увеличение неорганического фосфора в биологической среде без изменения концентрации кальция свидетельствовало, повидимому, в пользу растворения покрытий, дефицитных по катионам. Можно было предполагать, что именно растворимость покрытия индуцирует секреторную активность ММСК. Действительно, использованные нами в экспериментах титановые образцы с кальцийфосфатным покрытием активно растворяются в модельных биологических жидкостях [64].

Однако при исследовании микродугового кальцийфосфатного покрытия на подложке из сплава циркония и ниобия выход в жидкую среду фосфатных групп возрастал до 112% от уровня покрытия на титане (p < 0,05), в то время как секреторная активность клеток нормализовалась (TNF- $\alpha$ ) или даже снижалась (IL-2) по отношению к показателям на пластике (табл. 7.11). Кроме того, корреляционный анализ не выявил в супернатантах тесной связи концентрации фосфатных групп с уровнем исследованных цитокинов. По-видимому, цитокиновый профиль является проявлением неспецифической прямой реакции *in vitro* стромальных стволовых клеток на особенности чужеродных поверхностей и не связан с метаболическим фоном или продуктами биодеградации покрытий.

Корреляционный анализ результатов показал, что интактная (без добавления раздражителей) культура стромальных стволовых клеток человека синергично (в прямой взаимосвязи) секретировала только TNF $\alpha$  и IL-4 ( $r_s = 0.86$ ; n = 12; p < 0.0004). Обнаружено

наличие тесных прямых связей в секреции цитокинов, индуцированной воздействием образцов с титановой подложкой, несущей кальцийфосфатное покрытие, на культуру стромальных стволовых клеток человека (табл. 7.12).

Таблица 7.12

среды при <i>то чиго</i> контакте стромальных стволовых клеток с титановой подложкой, несущей кальцийфосфатное покрытие							
Показатель секреции	TNFα	IL-2	IL-4				
TNFα		$r_S = 0,70; n = 9$ p < 0,038	$r_S = 0,68; n = 9$ p < 0,045				
IL-2	$r_S = 0.70; n = 9$ n < 0.038		$r_S = 0.98; n = 9$ $n < 2 \times 10^{-5}$				

 $r_{\rm S} = 0.68; n = 9$ 

p < 0.045

IL-4

 $r_s = 0,98; n = 9$ 

 $p < 2 \times 10^{-5}$ 

Матрица корреляционных связей молекулярных параметров культуральной среды при *in vitro* контакте стромальных стволовых клеток с титановой подложкой, несущей кальцийфосфатное покрытие

Интерпретируя полученные данные, можно заключить, что тестируемые образцы увеличивают число корреляционных связей в матрице, что повышает жесткость модельной биологической системы «стромальные стволовые клетки – межклеточная среда». Согласно [76], это свидетельствует в пользу стрессорного (неспецифического) воздействия объемных искусственных материалов на клетки, приводящего к синхронизации их функциональной активности. В таком случае ответ стромальных стволовых клеток можно считать проявлением «неспецифического адаптационного синдрома клеточных систем» [77].

Встает вопрос, какие физико-химические параметры поверхностей тестируемых образцов могут стимулировать цитокиновый ответ ММСК человека. Регрессионный анализ показал, что, по крайней мере, для иммуномодулирующих цитокинов (IL-2, IL-4) физическим параметром искусственного кальцийфосфатного покрытия, регулирующего их секрецию стромальными стволовыми клетками, может быть показатель  $R_a$  шероховатости поверхности (рис. 7.21).



Рис. 7.21. Регрессионные зависимости секреции интерлейкинов стромальными стволовыми клетками от показателя шероховатости кальцийфосфатной подложки. По оси абсцисс – показатель шероховатости  $R_a$ , мкм; по оси ординат – концентрация интерлейкинов (пг/мл) в супернатантах клеточных культур

Целенаправленный дизайн искусственных матриц с биомиметических позиций рассматривается как обещающее направление медицинского материаловедения. Биологическая активность и остеоинтеграция имплантатов для восстановления дефектов костной ткани зависят от свойств их поверхности и растворимости [38]. При этом считается, что особенности имплантатов способны регулировать направление дифференцировки стромальных стволовых клеток [40]. В связи с этим тесная связь физико-химических и биологических характеристик кальцийфосфатных покрытий на различных металлических подложках позволяет прогнозировать и моделировать требуемые биомедицинские параметры имплантатов уже в процессе их изготовления.

# Заключение

Разработанная экспериментальная модель позволяет выявить *in vitro* и *in vivo* индивидуальные биомедицинские свойства изделий, тесно связанные с их физико-химическими особенностями, что дает возможность рассматривать ее в качестве базовой для межлабораторного контроля качества и биомедицинских свойств покрытий.

В тесте эктопического костеобразования *in vivo* искусственная кальцийфосфатная поверхность является источником для инженерии *de novo* естественного микроокружения, необходимого для регенерации системы кость / костный мозг. В таком случае получено доказательство не только остеокондуктивных, но и остеоиндуктивных свойств рельефных кальцийфосфатных поверхностей, связанных с детерминированными остеогенными костномозговыми клетками донора.

Исследования *in vivo* панели экспериментальных образцов с различным сочетанием параметров шероховатости и фазового состава фосфатов кальция позволили выявить дифференциальное значение физических и химических характеристик покрытий для ремоделирования костной ткани.

Согласно полученным нами результатам, значение шероховатости как физического параметра поверхности может заключаться в своеобразной акселерации остеогенеза. Кроме того, рельеф поверхности способствует прикреплению и удержанию стволовых клеток на имплантате в условиях постоянных знакопеременных биомеханических нагрузок.

Рельеф является необходимым, но не достаточным условием эффективного костеобразования *in vivo*. Фосфаты кальция как источник биологически активных ионов создают благоприятное химическое микроокружение для остеогенных клеток и, таким образом, обеспечивают стабильность процессов костеобразования в тесте эктопического остеогенеза.

Разнообразные технологические приемы позволяют получать покрытия с вариациями физико-химических свойств поверхности. Значение химического (фазового и элементного) состава фосфатов кальция для остеогенной активности стромальных стволовых клеток до сих пор дискутируется. Согласно полученным результатам, стромальные стволовые клетки человека могут созревать, меняя морфофункциональные характеристики при *in vitro* взаимодействии с искусственным рельефом с различным фазовым составом. При этом различия в химическом составе микродуговых кальцийфосфатных покрытий играют роль в механизмах прямой индукции остеогенного созревания и дифференцировки стромальных стволовых клеток человека.

Предложенная экспериментальная модель позволяет тестировать *in vitro* прямую и опосредованную реакцию стромальных стволовых клеток на искусственные поверхности по изменениям морфологических, метаболических (щелочная фосфатаза, ионы) и молекулярных (секреция цитокинов) показателей клеточной культуры и их взаимосвязи.

При одинаковом индексе  $R_a$  шероховатости покрытий наличие кальцийфосфатного слоя значительно увеличивает *in vitro*, по сравнению с металлокерамической (TiO<sub>2</sub>) поверхностью, количество и оптическую плотность стромальных стволовых клеток, окрашенных на щелочную фосфатазу (т.е. начинающих созревать в остеогенном направлении). Различия фазового состава покрытий предопределяют различия в поведении культуры стромальных стволовых клеток человека *in vitro*.

При соотношении Са / Р ниже стехиометрического отмечается, в большей степени, колонизация (заселение) ММСК в микротерритории искусственных кальцийфосфатных поверхностей за счет увеличения плотности распределения прилипающих клеток, позитивно окрашивающихся на щелочную фосфатазу (остеобластов). Существенная тропность ММСК является клеточным механизмом выявленного *in vivo* выраженного прироста костной массы на изделиях с таким типом кальцийфосфатных покрытий.

Микродуговые покрытия при нестехиометрическом соотношении Ca / P > 2 активируют преимущественно качественные изме-

нения ММСК в остеогенном направлении, связанные с увеличением экспрессии щелочной фосфатазы, одного из главных ферментов ремоделирования костной ткани.

В то же время рельеф кальцийфосфатной поверхности в большей степени, чем фазовый состав фосфатов кальция, оказывает влияние *in vitro* на синтез коллагена как основного волокнистого белка органического матрикса костной ткани.

В присутствие кальцийфосфатных матриксов в культуре клеток *in vitro* выстраивается система прямых и обратных связей физического, химического и молекулярного контроля судьбы ММСК. При этом триггером морфофункциональных процессов является рельеф кальцийфосфатных покрытий.

В культуре стромальных стволовых клеток поведение микродуговых кальцийфосфатных покрытий на цирконий-ниобиевой подложке на клеточно-молекулярном уровне не отличается драматическим образом от такового на титане, несмотря на различия в темпах их биодеградации.

В связи с этим имплантаты с титановой и цирконий-ниобиевой подложкой, несущие кальцийфосфтаный микродуговой слой, могут найти свои области применения в травматологии и ортопедии в соответствии с принципами персонифицированной медицины.

# Литература

- Lutolf M.P., Doyonnas R., Havenstrite K., Koleckar K., Blau H.M. Perturbation of single hematopoietic stem cell fates in artificial niches // Integr. Biol. (Camb). 2009. Vol. 1. P. 59–69.
- 2. Альбицкий Б.А. Материалы к вопросу о гетеротопическом образовании кости и стимуляции костеобразования. Томск : Изд-во ТГУ, 1959. 286 с.
- 3. *Urist M.R., McLean F.* Ostegenetic potency and new bone formation by induction in transplants to anterior chamber of eye // J. Bone It. Surg. 1952. Vol. 34A. P. 443.
- 4. Шахов В.П., Хлусов И.А., Дамбаев Г.Ц. и др. Введение в методы культуры клеток, биоинженерии органов и тканей / под ред. В.В. Новицкого, В.П. Шахова, И.А. Хлусова. Томск : STT, 2004. 386 с.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- Yang Z., Yuan H., Tong W. et al. Osteogenesis in extraskeletal implanted porous calcium phosphate ceramics:variability among different kinds of animals // Biomaterials. 1996. Vol. 17. P. 2131–2137.
- Klein C., de Groot K., Chen W. et al. Osseous substance formation induced in porous calcium phosphate ceramics in soft tissues // Biomaterials. 1994. Vol. 15. P. 31–34.
- Chen W., Qu S., Eang Z. et al. Early osteoinduction in calciumphosphate ceramics in various species // Firth World biomaterials congress. 1996. P. 120–121.
- Kurashina K., Kurita H., Hirano M. et al. In vivo study of calcium phosphate cements: implantation of an alpha-tricalcium phosphate / dicalcium phosphate dibasic / tetracalcium phosphate monoxide cement paste // Biomaterials. 1997. Vol. 18. P. 539–543.
- Kurashina K., Kurita H., Kotani A. et al. Experimental cranioplasty and skeletal augmentation using an alpha-tricalcium phosphate / dicalcium phosphate dibasic / tetracalcium phosphate monoxide cement: a preliminary short-term experiment in rabbits // Biomaterials. 1998. Vol. 19. P. 701–706.
- 10. Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В. Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16–26.
- 11. de Groot K. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts // Biomaterials. 1981. Vol. 1. P. 47–50.
- 12. Bruijn J.D. Calcium phosphate biomaterials: Bone-bonding and biodegradation properties. Leiden, 1993. 170 p.
- Ikeda N., Kawanabe K., Nakamura T. Quantitative comparison of osteoconduction of porous, dense A-W glass-ceramic and hydroxyapatite granules (effects of granule and pore sizes) // Biomaterials (England). 1999. Vol. 20, № 12. P. 1087–1095.
- 14. Khlusov I.A., Karlov A.V., Sharkeev Yu.P. et al. Osteogenic Potential of Mesenchymal Stem Cells from Bone Marrow in Situ: Role of Physicochemical Properties of Artificial Surfaces // Bull. Exp. Biol. Med. 2005. Vol. 140, № 1. P. 144–152.
- 15. *Li Y*. Synthesis and characterisation of bone-like minerals: Macroscopic approach and microscopic emulation. Leiden, 1994. 119 p.
- Daculsi G. New technology for calcium phosphate bioactive ceramics in bone repair // Medical Biological Engineering & Computing. 1999. Vol. 37. Suppl. 2. Pt. II. P. 1598–1599.

#### Глава 7. Сравнительные биомедицинские аспекты

- 17. *Фриденштейн А.Я., Лалыкина К.С.* Индукция костной ткани и остеогенные клетки-предшественники. М. : Медицина, 1973. 220 с.
- 18. Албертс Б., Брей Д., Льюис Дж. и др. Молекулярная биология клетки : пер. с англ. М. : Мир, 1994. Т. 3. 504 с.
- 19. Шахов В.П., Карлов А.В., Хлусов И.А. Мезенхимальные стволовые клетки и остеогенез // Гений ортопедии. 2003. № 2. С. 116–121.
- 20. Aerts F., Wagemaker G. Mesenchymal stem cell engineering and transplantation // Genetic Engineering of Mesenchymal Stem Cells / J.A. Nolta (ed.). Springer, 2006. P. 1–44.
- 21. Хлусов И.А., Карлов А.В., Шаркеев Ю.П. и др. Остеогенный потенциал пула мезенхимальных стволовых клеток костного мозга *in situ*: роль физико-химических свойств искусственных поверхностей // Клеточные технологии в биологии и медицине. 2005. № 3. С. 164–173.
- Yuan H., Kurashina K., de Bruijn J. D. et al. A preliminary study on osteoinduction of two kinds of calcium phosphate ceramics Zhang Xingdong // Biomaterials. 1999. Vol. 20. P. 1799–1806.
- 23. *Yamasaki H., Sakai H.* Osteogenic response to porous hydroxyapatite ceramics under the skin of dogs // Biomaterials. 1992. Vol. 5. P. 308–312.
- 24. *Автандилов Г.Г.* Диагностическая медицинская плоидометрия. М. : Медицина, 2006. 192 с.
- Soballe K. Hydroxyapatite ceramic coating for bone implant fixation mechanical and histological studies in dogs // Acta Orthop. Scand. 1993. Vol. 64. S. 255.
- 26. Moroni A., Aspenberg P., Toksvig-Larsen S. et al. Enhanced fixation with hydroxyapatite coated pins // Clinical Orthopaedics and Related Research. 1998. № 346. P. 171–177.
- Healy K.E., Thomas C.H., Rezania A. et al. Kinetics of bone cell organization and mineralization on materials with patterned surface chemistry // Biomaterials. 1996. Vol. 17. P. 195–208.
- 28. Колобов Ю.Р., Шаркеев Ю.П., Карлов А.В., Легостаева Е.В., Шашкина Г.А., Хлусов И.А., Братчиков А.Д., Ерошенко А.Ю., Поженько Н.С., Шашкин А.Б. Биокомпозиционный материал с высокой совместимостью для травматологии и ортопедии // Деформация и разрушение. 2005. № 4. С. 2–9.
- 29. Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В., Хлусов И.А., Легостаева Е.В., Шашкина Г.А. Структура, механические характеристики и остеогенные свойства биокомпозиционного материала на основе субмикрокристаллического титана и микродугового кальцийфосфатного

покрытия // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. Спецвыпуск. С. 83-86.

- Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu., Khlusov I.A., Kashin O.A. The Structure and Physical and Mechanical Properties of a Novel Biocomposite Material, Nanostructured Titanium–Calcium– Phosphate Coating // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16. P. 535–546.
- 31. *Фриденштейн А.Я., Лурия Е.А.* Клеточные основы кроветворного микроокружения. М. : Медицина, 1980. 216 с.
- Chan C.K.F., Chen C.C., Luppen C.A. et al. Endochondral ossification is required for hematopoietic stem cell niche formation // Nature. 2009. Vol. 457. P. 490–494.
- 33. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I., Mironov I.V., Legostaeva E.V., Khlusov I.A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Effect of parameters of microplasma modes and electrolyte composition on characteristics of calcium phosphate coatings on pure titanium for medical use // Surface & Coatings Technology. 2010. Vol. 205. P. 1723–1729.
- 34. Карлов А.В., Хлусов И.А., Зайцев К.В., Дворниченко М.В., Больбасов Е.Н., Чайкина М.В., Аронов Д., Розенман Дж. Взаимодействие in vivo остеогенных клеток с наноструктурными кальцийфосфатными покрытиями при электронно-индуцированном изменении их поверхностного электрического потенциала // Бюллетень СО РАМН. 2010. Т. 30, № 3. С. 105–112.
- 35. Gnedenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and Properties of Bioactive Surface Layers on Titanium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2, № 5. P. 474–481.
- Taranobu O., Nailo J., Takahashi N. et al. The influence of sintering condition and surface shape of hidroxyapatite ceramics for the osteoconductivity // Oral. Implantol. and Biomater: Proc. 3<sup>rd</sup> Jnt. Congr. Implantos. and Biomater. Stomatol. Osaka, April. 27–29, 1988. Amsterdam ets., 1989. P. 233–238.
- 37. *Nepola J.V.* Rockwood and Green's fractures in Adults. 4<sup>nd</sup> ed. Philadelphia : Lippincot-Raven Publishers, 1996. Vol. 1. P. 229–304.
- Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2<sup>nd</sup> ed. / ed. by B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. San Diego : Elsevier Academic Press, 2004. 851 p.
- 39. *Khlusov I.A., Zagrebin L.V., Shestov S.S., Naumov S.A.* Physical-Chemical Manipulations with Microbial and Mammalian Cells: From Experiments to

Clinics // Stem Cell Applications in Disease and Health / ed. W.B. Burnsides, R.H. Ellsley. N.Y. : Nova Science Publishers Inc., 2008. P. 37–80.

- Kolf C.M., Cho E., Tuan R.S. Mesenchemal stromal cells. Biology of adult mesenchymal stem cells: regulation of niche, self-renewal and differentiation // Arthritis Res. Ther. 2007. Vol. 9. P. 204–219.
- 41. Meyer U., Buchter A., Wiesmann H.P., Joos U., Jones D.B. et al. Basic reactions of osteoblasts on structured material surface // European Cells and Materials. Vol. 9. 2005. P. 39–49.
- 42. Boyan B.D., Lossdorfer S., Wang L., Zhao G., Lohmann C.H., Cochran D.L., Schwartz Z. Surface microtopography regulates osteoblasts // European Cells and Materials. 2003. Vol. 6. P. 22–27.
- 43. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л. и др. Кальцийфосфатные биоактивные покрытия на титане // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 47–57.
- 44. Хлусов И.А., Хлусова М.Ю., Зайцев К.В., Колокольцова Т.Д., Шаркеев Ю.П., Пичугин В.Ф., Легостаева Е.В., Трофимова И.Е., Климов А.С., Жданова А.И. Пилотное исследование in vitro параметров искусственной ниши для остеогенной дифференцировки пула стромальных стволовых клеток человека // Клеточные технологии в биологии и медицине. 2010. № 4. С. 216–224.
- 45. Da Silva Meirelles L., Chagastelles P.C., Nardi N.B. Mesenchymal stem cells reside in virtually all post-natal organs and tissues // J. of Cell Science. 2006. Vol. 119. P. 2204–2213.
- 46. Lama V.N., Smith L., Badri L., Flint A., Andrei A.-C., Murray S., Wang Zh., Liao H., Toews G.B., Krebsbach P.H., Peters-Golden M., Pinsky D.J., Martinez F.J., Thannickal V.J. Evidence for tissue-resident mesenchymal stem cells in human adult lung from studies of transplanted allografts // The J. of Clinical Investigation. 2007. Vol. 117. P. 989–996.
- Di-Silvio L., Gurav N. Osteoblasts // Human Cell Culture / ed. M.R. Koller, B.O. Pallson, J.R.W. Masters. Kluwer Academic Publishers, 2002. Vol. 5. P. 221–241.
- 48. *Nardi N.B., da Silva Meirelles L.* Mesenchymal stem cells: isolation, in vitro expansion and characterization // HEP. 2006. Vol. 174. P. 249–282.
- Kim H.M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T. Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate // J. Biomed. Mater. Res. 1997. Vol. 38. P. 121–127.
- 50. *Лабораторные* методы исследования в клинике : справочник / под ред. В.В. Меньшикова. М. : Медицина, 1987. 364 с.

### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 51. *Пирс* Э. Гистохимия (теоретическая и прикладная). М. : Иностранная литература, 1962. 962 с.
- 52. Lee S., Park S.H., Pyo H.B. et al. Measurement of bone mineral density using trabecular patterns of conventional X-ray films // Medical Biological Engineering & Computing. 1999. Suppl. 2. Pt. II. P. 1066–1067.
- 53. *Тиц Н*. Клиническое руководство по лабораторным тестам / пер. с англ.; под ред. В.В. Меньшикова. М.: Юнимед-Пресс, 2003. 943 с.
- 54. *Чертков И.Л., Фриденштейн А.Я.* Клеточные основы кроветворения. М. : Медицина, 1977. 272 с.
- 55. Серов В.В., Шехтер А.Б. Соединительная ткань (функциональная морфология и общая патология). М. : Медицина, 1981. 312 с.
- 56. Риггз Б.Л., Мелтон Ш.Л.Дж. Остеопороз : пер. с англ. СПб. : БИ-НОМ, Невский диалект, 2000. 560 с.
- 57. Daculsi G. Spongious and cortical bone in growth at the expense of macroporous biphasic calcium phosphate: Animal and human evidence // 6<sup>th</sup> World Biomaterials congress, May 15–20, Hawaii, USA. 2000. P. 1393.
- Dellatore S.M., Garsia A.S., Miller W.M. Mimicking stem cell niches to increase stem cell expansion // Curr. Opin. Biotechnol. 2008. Vol. 19. P. 534–540.
- 59. Lutolf M.P., Gilbert P.M., Blau H.M. Designing materials to direct stemcell fate // Nature. 2009. Vol. 462. P. 433–441.
- 60. *Ruiz C., Perez E., Garcia-Martinez O. et al.* Expression of cytokines IL-4, IL-12, IL-15, IL-18, and IFNγ and modulation by different growth factors in cultured human osteoblast-like cells // J. Bone Miner. Metab. 2007. Vol. 25, № 5. P. 286–292.
- 61. Зубов Д.А., Оксимец В.М. Цитокиновая иммунорегуляция репаративной регенерации костной ткани культивированными мезенхимальными стволовыми клетками // Травма. 2008. Т. 9, № 2. С. 145–153.
- 62. Damien C.J., Ricci J.L., Christel P., Alexander H., Patat J.L. Formation of a calcium phosphate-rich layer on absorbable calcium carbonate bone graft substitutes // Calcif Tissue Int. 1994. Vol. 55. P. 151–158.
- 63. *Yin T., Li L.* The stem cell niches in bone // J. of Clinical Investigation. 2006. Vol. 116, № 5. P. 1195–1201.
- 64. Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Шаркеев Ю.П. и др. Эволюция структуры и свойств биокомпозита на основе наноструктурного титана и микродуговых кальцийфосфатных покрытий при взаимодействии с биосредой // Физическая мезомеханика. 2006. № 9. С. 205–208.
- 65. Blaine T.A., Rosier R.N., Puzas J. E. et al. Increased levels of tumor necrosis factor-α and Interleukin-6 protein and messenger RNA in human pe-

ripheral blood monocytes due to titanium particles // The journal of bone and Joint Surgery (American). 1996. Vol. 78. P. 1181–1192.

- 66. *Li W., Yu B., Li M. et al.* NEMO-binding domain peptide promotes osteoblast differentiation impaired by tumor necrosis factor alpha // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2010. Vol. 391 (2). P. 1228–1233.
- 67. Насонов Е.Л. Противовоспалительная терапия ревматических болезней. М. : М-Сити, 1996. 345 с.
- 68. Zucali J.B., Broxmeyer H.E., Gross M. et al. Recombinant TNF alpha and beta stimulate fibroblast to produce hemopoietic growth factors in vitro // Immunol. 1988. Vol. 140. P. 840–844.
- 69. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И., Коробицын Г.П., Данилов В.И. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного abc-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. 2009. Спецвыпуск № 7. С. 107–112.
- 70. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск, 2001. 480 с.
- 71. Chen X., Nouri A., Li Yu. et al. Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid // Biotechnol. Bioeng. 2008. Vol. 101, № 2. P. 378–386.
- 72. Шапошников Ю.Г., Шерепо К.М., Шестерня Н.А., Берченко Г.Н. Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии // Ортопедия, травматология и протезирование. 1993. № 1. С. 30–33.
- 73. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М. : ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
- 74. *Scadden D.T.* The stem cell niche in health and leukemic disease // Best Pract. Res. Clin. Haematol. 2007. Vol. 20. P. 19–27.
- Wiemann B.M., Bingmann D., Franzka S. Oriented growth of osteoblastlike cells on two-dimensionally structured films of functionalized calcium phosphatenanoparticles on a silicon substrate // Advanced engineering materials. 2007. Vol. 9 (12). P. 1077–1081.
- 76. Гольдберг Е.Д., Дыгай А.М., Удут В.В., Наумов С.А., Хлусов И.А. Закономерности структурной организации систем жизнеобеспечения в норме и при развитии патологического процесса. Томск, 1996. 283 с.
- 77. Браун А.Д., Моженок Т.П. Неспецифический адаптационный синдром клеточной системы. Л. : Наука, 1987. 232 с.

# Глава 8. БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА И КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ

# 8.1. Внутрикостные винтовые дентальные имплантаты, морфология поверхности, биопокрытия

Зубы человека являются составной частью жевательно-речевого аппарата, который представляет собой комплекс взаимодействующих и взаимосвязанных органов, принимающих участие в жевании, дыхании, образовании голоса и речи [1]. Зубы находятся в окружении различных анатомических образований. Участок челюсти с принадлежащим ему зубом обозначают как зубочелюстной сегмент. В зубочелюстной сегмент входят: зуб, зубная альвеола, прилежащая к ней часть челюсти, покрытая слизистой оболочкой, связочный аппарат, фиксирующий зуб к альвеоле, сосуды и нервы.

Зубы – это твердые (5–6 единиц твердости по шкале МООСа) органы, служащие, прежде всего, для первичной механической обработки пищи. Зубы человека имеют различную форму, располагаются в особых ячейках челюстей, смена зубов происходит один раз в жизни. Каждый зуб состоит из коронки – утолщенной части, выступающей из челюстной альвеолы, шейки – суженной части, прилежащей к коронке, и корня – части зуба, лежащей внутри альвеолы челюсти. Корень заканчивается верхушкой корня зуба. Разные в функциональном отношении зубы (12 моляров, 8 премоляров, 4 клыка, 8 резцов) имеют неодинаковое число корней – от 1 до 3. Внутри зуба имеется небольшая полость зуба, форма которой разная в различных зубах. В коронке зуба форма ее полости почти повторяет форму коронки. Далее она продолжается в корень в виде канала корня, который заканчивается на верхушке корня отверстием. Роль зубов велика в любом возрасте. Особое
значение имеет эстетический вид резцов, поскольку они первыми оказываются на виду во время разговора или при улыбке. Формирование зубов у человека начинается задолго до рождения. В конце четвертого месяца внутриутробного развития начинаются процессы образования основных тканей зуба – дентина, эмали и позже цемента. К моменту рождения ребенка зубные пластинки образуют зачатки зуба. Процесс развития зубной системы весьма индивидуален [2].

Врожденное отсутствие зубов, потеря зубов в результате заболевания или просто травмы всегда вызывали вопрос о необходимости и целесообразности их восстановления. Зубы взрослого человека не способны обновляться, поэтому на протяжении всей истории своего развития человечество пыталось научиться восстанавливать утраченные зубы. Попытки вживления искусственных зубов делались еще в глубокой древности. Первые попытки связаны с трансплантацией зубов животных, людей с использованием панцирей морских мидий, костей животных. Для замены утерянных зубов применялись камни (кварц, аметист и др.), благородные металлы (золото, платина, иридий, серебро) и другие материалы (фарфор). Тысячи лет эти попытки не приводили к долговременному успеху, так как не были известны понятия «асептик» и «антисептик», а также не были изучены процессы интеграции искусственных корней зубов в костную ткань [3].

Научные основы аллотрансплантации в зубоврачевании были заложены только на рубеже XIX–XX вв. В этот период появляются имплантаты в форме корня зуба, напоминающие древние конструкции. Важным направлением стали поиски приемлемых для имплантации материалов.

Современный период развития дентальной имплантологии начался в 1947 г., когда итальянский врач Ф. Формиджини [4] применил на практике имплантат собственной конструкции из нержавеющей стали и тантала. Он документально доказал возможность функционирования внутрикостных имплантатов в качестве опоры зубных протезов и сформулировал основные задачи имплантологии – еще только зарождающегося направления стоматологии: 1) изучение общей и местной реакции костной ткани на имплантат;

2) определение оптимального варианта тканевого ответа на имплантат;

3) определение оптимального материала и конструкции имплантата.

На решение именно этих задач и были направлены усилия специалистов на протяжении последующих лет.

До 70-х гг. XX в. оставался актуальным вопрос выбора материала имплантатов, который одновременно обладал бы необходимой прочностью к действию жевательных сил и толерантностью к окружающим тканям [5].

С 1951 г. в качестве материала для имплантатов стали использовать титан. Начиная с 1952 г. такие исследования проводил П.-И. Бранемарк в Гетеборге (Швеция). В ходе этих работ было сделано одно из фундаментальных открытий имплантологии: в костном ложе, которое подготовлено атравматично и точно соответствует по форме устанавливаемой титановой конструкции, происходит прочное «сращение» поверхности металла с костью. П.-И. Бранемарк с коллегами в полной мере оценили значение этого феномена, названного позднее оссеоинтеграцией (остеоинтеграцией), и посвятили её изучению последующие 30 лет своей деятельности. Под руководством профессора П.-И. Бранемарка был открыт механизм взаимодействия имплантата с окружающими тканями и сформулированы условия достижения остеоинтеграции. Открытие явления остеоинтеграции имплантатов явилось наиболее значительным научным прорывом в стоматологии за последние десятилетия [4].

1960–1970-е гг. – время активной разработки конструкций разнообразных по форме имплантатов.

В 1965 г. П.-И. Бранемарк [6] предложил применять разборную конструкцию винтового имплантата с внутрикостной частью и прикручиваемой к ней опорной головкой. Этот разборный винтовой имплантат стал базовой конструкцией для подавляющего большинства дентальных имплантатов, выпускаемых в настоящее время. В 1978 г. в Гарвардском университете состоялась согласительная конференция «Имплантация: польза и риск». В итоговой резолюции была отмечена целесообразность дальнейших исследований в области дентальной имплантации [4]. Дентальная имплантология была официально признана в ряде стран перспективным и научно обоснованным подходом в окклюзионной реабилитации больных, страдающих различными формами адентии.

В 1982 г. в г. Торонто прошла конференция по проблемам морфологического взаимодействия имплантатов с костной тканью. Итогом конференции стало признание остеоинтеграции как наиболее обоснованного с научной точки зрения варианта сосуществования имплантата с костной тканью, обеспечивающего длительное и прогнозируемое функционирование имплантатов в качестве опоры зубных протезов [7].

С тех пор несколько всемирно известных институтов присоединились к команде разработчиков и исследователей остеоинтеграции в таких странах, как Соединенные Штаты Америки, Канада, Австралия, Бельгия, Швеция, Испания, Италия, Бразилия, Чили, Япония и Корея.

Вторая конференция NIH (Национальный институт здоровья), проведенная в Вашингтоне в 1988 г., обобщила достижения в области имплантации и отметила, что имплантирование зубов является признанным методом клинической стоматологии и не рассматривается более как «научный метод в стадии разработки» [4].

Официальное признание методов имплантации зубов Американской ассоциацией стоматологов произошло в 1991 г.

В России в конце XIX в., как и во всем мире, исследования в области дентальной имплантации были направлены на эмпирический поиск материала, вызывающего наименьший негативный ответ окружающих тканей. В 1891 г. приват-доцент Московского университета Н.Н. Знаменский на VI Пироговском съезде врачей представил сообщение об имплантации зуба из фарфора [8]. Термин «имплантат» в 1891 г. впервые в своей работе «Имплантация искусственных зубов» использовал Н.Н. Знаменский. Н.Н. Знаменский сделал основополагающий вывод о том, что имплантат может быть изготовлен из фарфора, металла или другого прочного, но не подверженного рассасыванию материала и должен устанавливаться в асептических условиях в искусственно сформированное костное ложе. Его работы получили положительный отклик в зарубежной прессе, но в России были вынужденно забыты на долгие годы.

В СССР долгое время существовал официальный запрет Министерства здравоохранения на исследования в области зубной имплантации, и только в 1981 г. на Ташкентском съезде стоматологов было признано отставание советской стоматологии в этом направлении [9].

В 1986 г. был издан Приказ Минздрава СССР № 306 «О мерах по внедрению в практику метода ортопедического лечения пациентов с дефектами зубных рядов с использованием зубных имплантатов». На основании этого приказа в Центральном научноисследовательском институте стоматологии было создано отделение имплантологии, а на институт возложены задачи подготовки методических материалов, разработка документации для производства имплантатов [9]. Эта работа была выполнена совместно с сотрудниками клиники Каунасского медицинского института О.Н. Суровым и А.С. Черникисом. Первый выпуск отечественных имплантатов и инструментов для их установки был осуществлен в 1986 г. на заводе Всесоюзного научно-исследовательского и испытательного института медицинской техники.

В 1993 г. после создания в составе Стоматологической ассоциации России секции имплантологов начался новый этап развития отечественной стоматологической имплантологии. В 2000 г. на заседании расширенного правления секции рассмотрено и утверждено «Положение об оказании стоматологической помощи населению с использованием имплантатов», в котором сформулированы основные требования к организации и оснащению отделений имплантологии, подготовке специалистов и многие другие вопросы [10].

Совсем недавно среди хирургов лишь единицы занимались дентальной имплантацией, сейчас она является ежедневным занятием для многих стоматологических учреждений и востребована среди населения значительной частью клиентов. Став общепризнанным, доступным и эффективным методом лечения различных форм адентии, дентальная имплантация продолжает развиваться в различных направлениях. Несмотря на множество клинических подходов и различные точки зрения на те или иные методики применения имплантатов, их конструкции, технологию производства и материалы, основой совершенствования имплантации являются те фундаментальные знания, которые получены благодаря длительному изучению биологических, физиологических особенностей организма, физико-химических свойств имплантатов и общих законов природы. Главной задачей остается максимальное совершенствование существующих конструкций, их возможное удешевление, в значительной степени определяемое комплексным решением конструкторско-технологических, биотехнических, материаловедческих проблем [5]. Разрабатываются новые концепции в технологии и производстве имплантатов.

Имплантат выполняет функцию опоры зуба для последующего протезирования. На рис. 8.1 [10] представлена схема использования эндоссального (погруженного в кость) имплантата. При выборе конструкции эндоссального имплантата определяющим является метод закрепления имплантата в живой костной ткани, способность ее воспринимать и выдерживать жевательные нагрузки [4]. Жевательное давление на различных участках зубной дуги колеблется от 20–30 кг на резцах до 60–70 кг на коренных зубах. Оно неодинаково у различных субъектов. Величина его зависит также от возраста и тренировки пародонта [3].

Современные зубные имплантаты изготавливаются во всем мире. Сегодня насчитывается несколько десятков различных компаний, которые специализируются на имплантации зубов. Они создают не только сами имплантаты, но и все необходимые инструменты для их установки. Несмотря на то что производителей сегодня насчитывается несколько десятков, зарекомендовать себя за годы работы смогли всего несколько [11]. Среди стран, чья продукция пользуется большой популярностью в мире, Израиль, Германия, Америка, Швейцария, Швеция и Корея. Современные мировые тенденции совершенствования дентальных имплантатов прослеживаются по анализу систем дентальных имплантатов ведущих мировых фирм: Nobel Biocare (Швейцария), Astra Tech (Швеция), STRAUMANN (Швейцария), Alpha Bio (Израиль), ADIN (Израиль), Medical Implant System (сокращенно MIS) (Израиль), BioHorizons (Алабама, США), Biomet 3i (Флорида, США), Ankylos (Германия), Bicon (США), Anthogyr (Франция), Friadent XIVE (Германия), Schutz (Германия), ImPlasa Höchst (Германия), Implantium (Корея), SGS DENTAL (Швейцария) и др.



Рис. 8.1. Модель челюсти с введенным внутрикостным дентальным имплантатом [10]

В России ведущие фирмы по разработке и производству систем дентальных имплантатов: ООО «Конмет» (г. Москва) [12], НПА Плазма Поволжья (г. Саратов) [13], ООО «Торговый центр НИИТОП» (г. Нижний Новгород) [14], ЗАО «Иол» (г. Санкт-Петербург) [15], ООО «НПК ЛИКОСТОМ» (г. Москва) [16] и др.

Самыми недорогими имплантатами считаются российские и израильские. Израиль – страна, где базируются несколько различных компаний по производству конструкций для имплантации зубов. На втором месте по производству имплантатов стоит Германия. Конструкции, созданные немцами, несколько дороже изра-

ильских. Имплантаты производства швейцарских, шведских, американских и корейских марок – очень высокие по качеству, при этом их стоимость практически в два раза выше аналогичных израильских решений. Практически каждая компания производит различные виды имплантатов, благодаря чему врач может комбинировать несколько видов имплантации для восстановления различных зубов [17].

Выделяются следующие основные направления совершенствования эндоссальных имплантатов:

 имплантат должен обладать высокими остеоинтеграционными свойствами;

- материал имплантата должен быть биоинертным;

 имплантат должен иметь режущие кромки для обеспечения щадящих травм костной ткани при введении имплантата;

 имплантат должен обеспечивать устойчивую первичную фиксацию, определяемую в значительной степени формой наружной резьбы, микрорезьбы на шейке имплантата;

 имплантат должен быть прочным (имплантат при функционировании испытывает большие механические нагрузки, чем естественные зубы, так как имплантаты не имеют системы амортизации в виде периодонта);

 имплантат должен обеспечивать оптимальную передачу жевательной нагрузки в зоне контакта «имплантат – кость», учитывая индивидуальные особенности анатомического строения альвеолярных отростков и тел челюстей;

 поверхность имплантатов должна быть оптимизирована в части рельефности, микротекстуры (шероховатости) и пористости с целью обеспечения остеоинтеграционных процессов и оптимальной передачи жевательных нагрузок в костную ткань челюсти;

– выбор расположения стыковочных узлов «имплантат – абатмент»: на уровне гребня альвеолярного отростка (Branemark, Astra Tech, Alpha Bio, MIS, Ankylos и др.) или существенно дальше от гребня альвеолярного отростка, ближе к десневому краю (Strauman, «Конмет» и др.);  исключение гальванического эффекта при применении разнородных металлов;

– исключение возможности ротации имплантата и абатмента под действием жевательных нагрузок.

*Nobel Biocare* [18] является мировым лидером по количеству производимых имплантатов и владеет около 40% мирового рынка. История компании, напрямую связанная с историей имплантации зубов, была основана П.И. Бранемарком. Главным преимуществом системы Nobel Biocare является широкий диапазон применения в разных клинических случаях: для классической двухэтапной методики имплантации, для одноэтапной, при частичной и полной адентии, в том числе для фиксации полных съемных протезов. В системе Nobel Biocare используется резьба с постепенным сглаживанием витков в апикальной части имплантата, что обеспечивает надежную фиксацию имплантата за счет создания латеральной (боковой) компрессии и уплотнения костной ткани. Они отличаются высокоточным сопряжением имплантата и абатмента. Имплантаты Nobel Biocare имеют покрытие в виде поверхностного слоя TIUnit, близкого по структуре к человеческой кости, обладающего биологически активными характеристиками (поглощает белки крови, фиксирует на своей поверхности фибрин, направляет активность тромбоцитов) и обеспечивает высокую степень остеоинтеграции (в 98,5% случаев). Система подготовки костного ложа перед установкой имплантата малотравматична. Каждому имплантату Nobel Biocare присваивается регистрационный номер, что позволяет проследить историю имплантата и избежать подделок.

Система Astra Tech [19] разработана в результате выполнения обширной научно-исследовательской программы, проводимой в 29 клинических центрах. Система Astra Tech разработана для использования во всех клинических ситуациях, которые могут возникнуть при полной или частичной адентии челюстей. Имплантаты Astra Tech – самонарезающиеся винты с резьбой такой формы, которая дает надежную фиксацию с оптимальным распределением сил нагрузки. Цервикальная (пришеечная) область имеет мелкую

512

базовую резьбу Microthread, тогда как апикальная часть имеет стандартную крупную резьбу. Это сочетание резьбы разных форм обеспечивает положительную стимуляцию кортикальной кости, снижает касательное напряжение, сокращает уровень резорбции маргинальной кости и обусловливает равномерное распределение нагрузки по всей поверхности имплантата. В системе имплантатов Astra Tech структура поверхности TiOblast обеспечивает высокую степень непосредственного контакта между костью и имплантатом, отсутствие неблагоприятных реакций. Имплантаты имеют такую конструкцию, которая упрощает их установку, снижает риск травмирования при хирургических процедурах и сохраняет целостность жизнеспособной костной ткани альвеолярного гребня. Абатмент представляет собой единый компонент без отдельного центрального винта. Все абатменты Astra Tech имеют коническую конструкцию Conical Seal, Design. Имплантат имеет 11-градусное коническое соприкосновение с фиксируемой стороной абатмента, обеспечивая высокую прочность и стабильность фиксации.

Компания STRAUMANN [20] была создана в 1954 г. профессором доктором Райнхардом Штрауманом. Компания активно сотрудничает с институтами и ведущими клиниками в сфере разработки и производства новейших систем в области стоматологии с использованием опыта микромеханики, остеосинтеза и металлургии. Компания представляет, что качество имплантата и его функциональная долговечность зависят, прежде всего, от чистоты ма-Большинство териала, которого ОН изготовлен. фирм-ИЗ производителей имплантатов используют сплавы титана, легированные ванадием, который может вызывать отрицательную биологическую реакцию. Самой именитой из фирм, владеющих технологией изготовления имплантатов из чистого титана, является фирма STRAUMANN. Кроме того, STRAUMANN обладает оригинальной технологией обработки внутрикостной части имплантата, в результате которой в его структуре создаются глубокие поры, обеспечивающие остеоинтеграцию. При точно установленном имплантате STRAUMANN кость плотно прижимается к его текстуре и врастает в глубокие поры титанового имплантата. Отсутствие ванадия делает этот процесс беспрепятственным. В результате площадь соприкосновения двух механических структур кости и имплантата STRAUMANN – увеличивается на порядок. Возникает единый механический и функциональный комплекс кость и имплантат. Обслуживание ортопедической конструкции проводится без удаления имплантата STRAUMANN. Фирма заключает с каждым пациентом юридический договор, в который входят заводские сертификаты установленных имплантатов, что позволяет пациенту в любой стране провести техническое обслуживание ортопедической конструкции. Основные усилия фирмы в последние годы были сосредоточены на разработке гидрофильной поверхности имплантатов – SLActive. Значимость легкого смачивания связана с необходимостью «доставки» к поверхности компонентов крови для быстрейшего формирования костной структуры вокруг имплантата. Поверхность SLActive обладает и химической активностью. Белковые структуры легко «притягиваются» к поверхности имплантата. Специальная упаковка защищает имплантат от образования оксидов. Совокупность этих свойств позволяет «запустить» процесс интеграции имплантата с костью челюсти в первые минуты после установки имплантата. Благодаря новым свойствам имплантатов достигнуто снижение среднего времени заживления с 6-8 до 3-4 недель; минимум стабильности имплантата увеличился и перешел с 4-й недели на 2-ю.

Корпорация Alpha Bio [21] в течение 20 лет занимает очень сильные позиции на рынках Восточной Европы, России, Индии, Кореи и Латинской Америки. Alpha Bio принадлежит около 60% рынка имплантатов Израиля. Система представляет комплекс лучших свойств и характеристик других известных систем имплантатов, сохраняя при этом доступную стоимость. Эволюция различных видов имплантатов связана с определением оптимальных сплавов, покрытий и резьбы. Научные работы компании направлены на возможность предопределения окончательной позиции абатмента до начала хирургического вмешательства и перенос его на модель изготовления протеза. Для лучшей регенерации десны используются циркониевые шейки имплантатов. Соединительным элементом является внутренний шестигранник диаметром 2,5 мм. SLA-поверхности титановых имплантатов Alpha Bio с макро- (20–40 мкм) и микро- (2 мкм) пористостью, которая достигается пескоструйной обработкой в сочетании с обработкой кислотой, сокращают время интеграции за счет удержания волокон фибрина на поверхности имплантата во время реакции ретракции (отделения от сыворотки) кровяного сгустка. Используется покрытие нитридом титана, сохраняющее биосовместимые свойства имплантата. Достоинства имплантатов Alpha Bio: резьба (двухзаходная), надежно удерживающая имплантат в кости, быстрая установка (сразу после удаления зубов), простота (установку можно проводить без предварительной подготовки), не требуется дополнительного времени на наращивание недостающей костной ткани, безопасность (конструкция не повреждает анатомические образования челюстей при установке).

Компания ADIN [22] – одна из ведущих фирм-производителей имплантационных систем и дополнительных аксессуаров в Израиле, основана в 1972 г. в г. Назарет. Свой многолетний производственный опыт компания оттачивала, изготавливая изделия для дентальной имплантации по заказу многих известных мировых производителей. Имплантаты ADIN надежные, удобные, обладают отличными результатами приживления. Имплантанты ADIN изготавливаются с учетом новейших и проверенных разработок в области остеоинтеграции и биомеханики. Производство компании ADIN является частью промышленных корпораций ADIN Group. Собственный штат ученых и инженеров совместно с Министерством здравоохранения Израиля постоянно совершенствует свои технологии. ADIN Group предоставляет наилучшую инженерную и производственную платформу для создания имплантатов мирового качества. Компания ADIN использует технологии RBM обработки поверхности для улучшения остеоинтеграции дентальных имплантатов. RBM (Resorbable Blast Media) – английская аббревиатура (R – резорбируемый, В – струйная, М – средняя). Методика RBM представляет собой способ обработки поверхности имплантата частицами фосфата кальция; после такой обработки имплантата образуется грубая шероховатая поверхность без следов загрязнения остатками материала. Фосфат кальция – резорбируемый материал, который не внедряется в поверхность имплантата при обработке им поверхности надолго, прежде всего из-за использования метода пассивации, а если какая-либо частица фосфата кальция внедрится в поверхность имплантата, то в костном ложе под воздействием окружающей среды полностью резорбируется, образовывая дополнительную пору в поверхности имплантата. Метод OsseoFix<sup>TM</sup> создает еще более чистую титановую поверхность. Он разработан по результатам исследований американских и бразильских ученых и достижения компании ADIN – PTS<sup>TM</sup> Surface – Pure Titan Surface – поверхность из чистого титана. Метод OsseoFix<sup>TM</sup> усиливает контакт имплантата с костью до степени максимальной остеоинтеграции. Химический состав поверхности OsseoFix<sup>TM</sup> обогащен фосфатом кальция и кислородом.

Компания Medical Implant System (MIS) [23] начала свою деятельность в 1995 г. и к настоящему времени стала одним из наиболее популярных производителей имплантационных систем в мире. Зубные имплантаты MIS широко распространены в странах Европы, Центральной и Юго-Восточной Азии, США, Канаде и пользуются репутацией высокотехнологичных и надежных имплантационных систем с оптимальным соотношением цена / качество. Зубные имплантаты MIS изготавливаются с использованием новейших мировых исследований и разработок в области остеоинтеграции и биомеханики. Medical Implant System специализируется не только в изготовлении имплантационных систем, но и специальных инструментов и приборов, которые используются при имплантации зубов, это позволяет значительно облегчить работу стоматолога и достичь высоких результатов в имплантации. Medical Implant System производит внутриротовой параллелометр, фиксаторы абатментов, контрключи, локаторы (устройства, позволяющие проводить протезирование на имплантатах, расхождение между которыми составляет до 40°).

Имплантаты MIS устанавливаются с использованием максимально острой финальной фрезы, чем достигается заметное снижение тепловыделения при препарировании и, как следствие, значительное улучшение остеоинтеграции. Фреза является одноразовой и поставляется в комплекте с имплантатами MIS.

Компания **BioHorizons Implant Systems, Inc.** [24] основана в 1994 г. на базе Алабамского университета в Бирмингеме. Самая быстрорастущая компания в Северной Америке по выпуску приспособлений для реконструктивных операций в челюстно-лицевой хирургии. Основные направления развития: стоматологическая имплантология и регенерация тканей. Продажи выполняются более чем в 50 странах.

При производстве всех компонентов используется сплав Ti-6Al-4V. Для создания поверхности имплантата (RBT) необходимой шероховатости (*R*<sub>a</sub> 75) без загрязнения поверхности применяется при пескоструйной обработке биосовместимый материал.

Внутреннее точно выточенное 1,5-миллиметровое шестигранное соединение и фиксирующий винт (специальная технология Spiral Lock) надежно укрепляют коронковую часть конструкции. Дизайн резьбы (квадратный) увеличивает площадь поверхности и улучшает распределение нагрузки по сравнению с имплантатами с традиционным v-образным дизайном резьбы, тем самым позволяя устанавливать имплантаты в области с сомнительным качеством кости или недостаточной высотой. Геометрия резьбы в форме «скошенного клина» предотвращает поперечную подвижность винта абатмента по отношению к резьбе. Абатмент имеет покрытие нитридом титана. Особенность конструкции – гладкий направляющий клин, расположенный под резьбой на всех компонентах, соединяющихся с имплантатом. За счет клина исключается возможность свинчивания резьбы при фиксации этих компонентов к имплантатам. Он помогает введению заглушек, формирователей мягких тканей и абатментов.

История организации **BIOMET** 3i [25] началась в 1987 г. (Implant Innovation Inc.). Позднее, в 2007 г., на рынке появился бренд под названием BIOMET 3i. Центральный офис компании расположен в Палм Бич (штат Флорида, США), а многочисленные филиалы рассредоточены по всему миру. Преимущества продукции BIOMET 3i: стабильная и точная посадка, поскольку соединение сопровождается звуковым или тактильным звуком; удобная и легкая установка: 6/12-гранное соединение обеспечивает надежное крепление имплантата, а позиционирование абатмента с шагом угла вращения в 30° дает отличный эстетический результат. Компания BIOMET 3i стала первой в мире организацией, применявшей более 10 лет назад поверхность имплантатов OSSEOTITE. Эта микротекстурированная поверхность получила высокую оценку в процессе тестирования и всевозможных клинических исследований. Техника дискретной диспозиции кристаллов фосфата кальция в сочетании с поверхностью OSSEOTITE создает более сложную топографию поверхности имплантата, позволяя максимально использовать биологические преимущества фосфата кальция. Имплантаты NanoTite показали значительное увеличение степени и скорости остеоинтеграции.

Система имплантатов *Ankylos* [26] известна с 1985 г. Имплантаты изготавливаются из чистого титана, без использования напыления. Успехи достигнуты за счет того, что при производстве имплантатов используется специальная резьба, разработанная и запатентованная Ankylos, а также специальная, щадящая костную ткань, техника обработки костной ткани, для которой компанией был разработан специальный инструментарий.

Инструменты и внешне, и внутренне охлаждаются во время процедуры имплантации, что предотвращает некрозы костной ткани. Микроструктура поверхности создается струйной обработкой. Системы имплантатов Ankylos отличаются и соединением имплантата с абатментом. Эта конструкция имеет форму конуса. По сравнению с традиционным соединением в форме шестигранника, конус имеет ряд очень важных преимуществ. Соединение получается очень прочным, надёжным, нет микрощели между абатментом и имплантатом, наличие которой может приводить к расшатыванию и перелому соединения. В щель могут попадать влага и бактерии из полости рта, вызывающие неприятный запах. Основной задачей любой системы имплантатов является восстановление отсутствующих зубов при максимальном сохранении собственных тканей. Теория максимальной протекции тканей предполагает отсутствие резорбции кости вокруг имплантата и сохранение мягких тканей с восстановлением зубодесневых сосочков. Прецизионная обработка внутреннего и наружного конуса обеспечивает максимальную площадь соприкосновения поверхностей абатмента и имплантата. Подобное распределение нагрузки позволяет разгрузить фиксирующий винт, исключая воздействие на него боковых нагрузок. Фиксирующий винт при этом используется для ретенции только в процессе установки абатмента. Расположение имплантата ниже уровня альвеолярного гребня позволяет не опасаться резорбции костной ткани. Имплантаты упаковываются в двойную стеклянную стерильную колбу, чтобы предотвратить все варианты загрязнения.

Система зубных имплантатов Bicon Dental Implants [27] имеет 35-летний опыт исследований. Эта система имплантатов обеспечивает приживление высокого уровня, эстетику, сокращение сроков лечения и меньшее травмирование во время операции. Перечисленные преимущества создаются благодаря конструкции имплантатов, имеющей значительно уменьшенную длину внутрикостной части имплантата. Длина в 5,7 мм позволяет размещать имплантаты в минимальном объеме костной ткани, не затрагивая нижний альвеолярный нерв или верхнечелюстную пазуху. Поверхность имплантатов подвергается пескоструйной обработке и пассивированию в растворе азотной кислоты. Они сделаны из титанового сплава (Ті 6А-4V). Более короткие имплантаты Вісоп очень стабильны при установке и успешно приживаются благодаря необычному дизайну резьбы. Система не содержит никаких винтов и дополнительных креплений – их заменяет особое бактериально герметичное, скошенное в 1,5° соединение, обеспечивающее абсолютную точность прилегания деталей имплантата друг к другу, а следовательно, и более высокий уровень гигиены полости рта. Дизайн абатмента без винтового соединения предполагает универсальное позиционирование по оси с возможностью поворота на 360°.

Компания *Anthogyr* [28] создана в 1947 г. За 67 лет своего существования заняла прочные позиции на международном рынке стоматологических материалов и хирургического инструментария. Компания Anthogyr особое внимание уделяет контролю качества продукции, используя новейшие системы производства и средства контроля. Продукция компании экспортируется в 80 стран мира. Имплантаты Anthogyr имеют поверхности двух видов в зависимости от их функции. Поверхность имплантатов покрыта микрочастицами биосовместимого материала, обеспечивающего усиление роста кости. Имплантаты поставляются в тройной стерильной упаковке. Стерилизуются гамма-лучами.

*ImPlasa Höchst* [29] – одна из ведущих европейских компаний, специализирующихся на разработке, производстве и поставке профессиональной медицинской продукции – систем дентальной имплантации. Основным критерием качества компании является предъявление высоких требований к производимой продукции. Все инструменты ImPlasa Höchst зарекомендовали себя у практикующих специалистов как продукция с большим ресурсом использования. Например, использование фрез ImPlasa Höchst допускает до 250 погружений без затупления режущей кромки инструмента. Компанией разработан ряд имплантатов широкого назначения для I, II, III и IV типов архитектоники костной ткани.

Характерные особенности конструкций: ImPlapore поверхность, являющаяся химически активной поверхностью (дважды подвергается кислотному протравливанию и проходит цикл влажной пескоструйной обработки), обеспечивает условия для прямой абсорбции протеинов и, таким образом, незамедлительное начало интеграции имплантата в костной ткани. Используется шестигранный антиротационный элемент. Особая структура резьбы имплантатов гарантирует высокую первоначальную стабильность и увеличение площади соприкосновения имплантатов с костной тканью. Форма витков обусловлена анатомо-топографическими особенностями строения альвеолярных отростков. Наибольшая высота витков резьбы соответствует губчатому слою кости, в то время как в области тела и шейки имплантата выраженность резьбы уменьшается, что соответствует компактному слою кости. В области шейки имплантат имеет параллельно направленные канавки, которые способствуют декомпрессии на хирургическом этапе имплантации и создают условия для последующего прорастания костной ткани. Упаковка имплантатов – двойная стерильная с цветовой кодировкой.

Сравнительная характеристика различных систем имплантатов проведена медицинской фирмой «Витал ЕВВ» (г. Екатеринбург) [30]. Разработка новых имплантационных конструкций продолжается в нашей стране и за рубежом. Как следует из приведенного анализа, эффективность лечения дефектов зубных рядов и долговременное функционирование внутрикостных имплантатов во многом определяются условиями их интеграции. Процесс остеоинтеграции протекает в 4 этапа: 1) сначала происходит первичный контакт поверхности имплантата с кровяным сгустком сформированной полости, сопровождающийся гидратацией титандиоксидной пленки с адсорбцией ионов кальция и фосфат-ионов; 2) затем на сформированном слое начинают оседать остеогенные, неколлагеновые белки, такие как костный сиалопротеин и остеопонтин; 3) далее из образовавшегося костного матрикса на поверхности имплантата оседают остеобласты; 4) после первичного остеогенеза начинают откладываться минеральные вещества. В течение последующих недель в соответствии с испытываемой механической нагрузкой осуществляется дальнейший процесс формирования костной ткани [31].

Перспективным направлением в дентальной имплантологии является создание оптимальной поверхности имплантата. При этом наибольшее внимание уделяется проблеме остеоинтеграции, так как именно соединение имплантата с костью создает условия для его долговременной функции.

Изучение механизмов закономерностей передачи биомеханических процессов, особенно распределения функциональных нагрузок на окружающие имплантат опорные биологические ткани, имеет большое теоретическое и практическое значение [32]. Слишком высокое механическое напряжение, наряду с неравномерностью его распределения, может вызвать потерю костной ткани в зоне имплантации, что ведет к развитию подвижности и утрате имплантата. Необходимо, чтобы напряжение в окружающих имплантат опорных биологических тканях во время функционирования протезной конструкции были физиологически допустимыми, так как внутрикостные имплантаты не имеют механизмов нейрогуморальной регуляции жевательного давления [33].

Таким образом, разработка новых имплантатов, поиск более рациональных подходов к их конструированию, оптимизация системы соединения «имплантат – супраструктура» и придание биоактивных свойств поверхности имплантатов являются необходимыми условиями развития стоматологической имплантологии.

В настоящее время разработано большое количество способов модификации металлических имплантатов для получения поверхности, позволяющей усилить сцепление имплантата с костной тканью. Эти способы направлены на получение развитой морфологии поверхностного слоя путём повышения шероховатости и пористости, что позволяет значительно увеличить площадь контакта имплантата, тем самым усилив его сцепление с окружающими тканями. Кроме того, некоторые производители имплантационных систем утверждают, что повысить остеоинтеграцию имплантата можно, увеличив толщину и кристалличность слоя оксида титана с помощью термической обработки изделий [34, 35]. Подобные способы модификации обеспечивают механизм прямого влияния биоматериалов на остеоинтеграцию имплантатов (через механические свойства поверхности) [36].

Модификацию поверхности имплантатов проводят несколькими известными способами:

- пескоструйная обработка;

- травление;

- оксидирование;

- формирование покрытий на основе гидроксиапатита;

– комплексные подходы, включающие использование нескольких способов модификации.

Пескоструйная (струйная, абразивная, sand blasting) обработка поверхности используется для создания на поверхностном слое имплантата необходимой морфологии.

#### Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого титана

Для пескоструйной обработки применяют различные абразивные материалы, для титановых имплантатов наибольшее применение нашли оксид алюминия (корунд) и оксид кремния. В зависимости от размера частиц оксида алюминия, давления пескоструйного аппарата, под которым подаётся абразив, расстояния и траектории движения абразивных частиц можно получить поверхность в широком диапазоне. После создания шероховатости поверхности также значительно увеличивается смачиваемость изделия. На рис. 8.2 приведены фотографии имплантатов с кровяными сгустками. Видно, что распределение кровяного сгустка на шероховатой поверхности значительно равномернее, чем на гладкой. На культурах клеток MG63 и MC3T3-E1 также неоднократно показано, что большие значения шероховатости поверхности приводят к увеличению количества клеток на поверхности изделий [37, 38].



Гладкая поверхность



Шероховатая поверхность

Рис. 8.2. Распределение кровяного сгустка на поверхности титановых имплантатов [39]

В настоящее время установлено, что применение оксида кремния и алюминия для пескоструйной обработки поверхности им-

плантатов приводит к ряду нежелательных последствий. После обработки некоторые частицы крепко впечатываются в поверхность, что требует последующей специальной очистки. Для этого в основном прибегают к кислотному травлению смесью азотной и плавиковой кислот – единственного соединения, способного растворить оксиды кремния и алюминия. Если травление осуществляется некорректно, некоторые частицы песка все же могут остаться на поверхности, что отрицательно скажется на остеоинтеграции имплантата. При контакте остеобластов с этими соединениями вместо минерализации происходит формирование фиброзной ткани, что не способствует стабилизации имплантата. В настоящее время для пескоструйной обработки всё чаще используют альтернативные абразивные материалы – диоксид титана, оксид циркония, фосфаты кальция и др.

**Травление** металлических имплантатов также широко используется для создания шероховатости поверхности. Чаще всего для травления используют водные растворы восстанавливающих кислот (HCl, HF) или смесей кислот (HCl +  $H_2SO_4$ , HF + HNO<sub>3</sub>). В зависимости от соотношения реагентов и их концентрации получают различную шероховатость поверхности, содержащую поры разного диаметра.

Производителями имплантатов довольно часто используется травление в несколько этапов. Так, для получения необходимого качества поверхности имплантатов Osseotite® (Implant Innovations Inc., США) [40–43] применяют двухэтапную кислотную обработку (рис. 8.3). На первом этапе поверхность обрабатывают соляной кислотой для удаления природного оксида титана, на втором используют смесь соляной и серной кислот [41–43] или фтористоводородной и соляной кислот [44] для формирования поверхности с микрометрической шероховатостью. Некоторые авторы [45, 46] считают, что после обработки поверхности титана в водном растворе фтористоводородной кислоты имплантаты приобретают улучшенную биологическую совместимость вследствие удерживания ионов фторида на поверхности. Разработчики имплантатов фирмы Astra Tech (Швеция) применяют обработку поверхности

металлических имплантатов водным раствором фтористоводородной кислоты концентрацией не более 0,5 М в течение 60–180 с при комнатной температуре [47]. Таким способом получают микрошероховатость поверхности с порами размером менее 1 мкм и глубиной менее 0,5 мкм.

Некоторые авторы используют альтернативные способы, предполагающие селективное травление титана. Так, авторами [48, 49] разработан способ, по которому для травления имплантатов из титана применяют смесь фосфорной кислоты и фторида аммония, в том числе с добавлением этиленгликоля. Применение такого травителя позволяет регулировать толщину стравливаемого слоя, при этом не образуется остаточного слоя труднорастворимых низших фторидов титана, которые могут оказывать негативное воздействие на биоактивное покрытие и живой организм в целом. При увеличении концентрации фосфорной кислоты в травителе происходит образование слоя нестехиометрических фосфатов титана, имеющих химическое сродство как с фосфорсодержащим биоактивным покрытием, так и с костной тканью [48].







Internal Connection OSSEOTITE® 2 Certain® PRE-VAIL® Implants 4 mm (D)

External Connection OSSEOTITE® 2 Parallel Walled Dental Implants 3,75 mm (D)

Поверхность OSSEOTITE®

Рис. 8.3. Имплантаты фирмы Implant Innovations Inc. (США) с поверхностью OSSEOTITE [40]

Производители имплантатов зачастую прибегают к оксидированию поверхности титана с помощью электрохимической [50, 51] либо термической обработок [52, 53]. Считается, что увеличение кристалличности оксидного слоя и его толщины благоприятно сказывается на остеоинтеграционных свойствах имплантируемого изделия. С помощью термического оксидирования получают, как правило, равномерный оксидный слой, однако толщина его очень мала. Так, используя горячую обработку титана при 400°С в течение 45 мин, получают плотный кристаллический слой оксида титана толщиной 4-50 нм [52]. При этом происходит кристаллизация поверхностного слоя оксида титана, который в дальнейшем защищает имплантат от окисления. Однако в работах [50, 51] было установлено, что по мере увеличения толщины слоя оксида титана происходит повышение шероховатости и пористости поверхностного слоя (с увеличением оксидного слоя до 600-1 000 нм размер пор увеличивается до 1-2 мкм). При этом имплантаты с оксидным слоем 600-1 000 нм показали большую способность костеобразования в сравнении с тонким оксидным слоем толщиной 3-200 нм [50]. Таким образом, при использовании термической обработки не удастся создать необходимую для успешного использования имплантата поверхность.

Другим широко распространённым способом модификации поверхности титановых имплантатов является способ, предполагающий *формирование покрытий на основе гидроксиапатита*. С помощью нанесения на поверхность имплантатов гидроксиапатита удаётся не только усилить его прикрепление к костной ткани за счёт развитой морфологии поверхности (механическая фиксация), но и увеличивает «успех» имплантата вследствие образования химических связей – биоактивной фиксации [54]. Существует ряд методов, позволяющих получать покрытия с различной морфологией, механическими и физико-химическими характеристиками [55–57]. Подробно эти методы рассмотрены в гл. 2 и 3.

С целью создания искусственных зубов нового поколения, которые по своей структуре будут максимально приближены к живым зубам, современные исследователи изучают особенности строения зубов животных, например акул [58]. В ходе исследования под руководством профессора Дуйсбургского университета Матиаса Эппле было обнаружено, что прочность эмали человеческих зубов, несмотря на содержание в ней более мягких минералов (гидроксиапатита, а не фторапатита, как у эмали акул), по своим характеристикам ничем не уступает очень твёрдой эмали акульих клыков за счет уникальной структуры и соединения между собой органическими белками, которые не дают распространяться микротрещинам, находящимся в большом количестве в эмалевом слое на поверхности зуба.

## 8.2. Морфологические особенности имплантатов из ультрамелкозернистого титана без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием

Экспериментальное исследование ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием проведено на животных (кроликах) в Центральной научно-исследовательской лаборатории НГИУВ (г. Новокузнецк).

Для изучения морфологических особенностей костной ткани в зоне введения имитатора дентальных имплантатов из ультрамелкозернистого титана BT1-0 без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием, в сравнении с имитаторами дентальных имплантатов из титанового сплава BT-6, а также из ультрамелкозернистого титана BT1-0 с оксидным покрытием изготавливались имитаторы из перечисленных материалов. Размеры имитаторов имплантатов: длина 6,0 мм, диаметр 3,0 мм.

Эксперимент выполнен на 20 кроликах-самцах породы шиншилла массой 2 500–2 700 г. Животные были распределены на 4 группы для введения разных имитаторов.

1. Группа 1. Имитаторы из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 без покрытия.

2. Группа 2. Имитаторы из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 с кальцийфосфатным покрытием.

3. Группа 3. Имитаторы из титана ВТ-6 (контроль).

4. Группа 4. Имитаторы из титана ВТ1-0 с оксидным покрытием (контроль).

Экспериментальные операции реализовывались в условиях стерильной операционной (после обработки операционного поля) под внутримышечным наркозом (тиопентал натрия 2,5% – 1,5 мл) без предварительной премедикации через разрез кожного покрова и подкожно-жировой клетчатки по передней поверхности левого бедра длиной 15 мм. Края раны были мобилизованы, продольно рассечены мышечный слой и надкостница и отпрепарирована передняя поверхность бедренной кости в области диафиза. С помощью бормашины бором № 1 произведен поперечный пропил кортикальной пластинки и губчатого вещества кости глубиной 10 мм. В полученный дефект костной ткани установлен стерильный имитатор имплантата. Рана послойно ушивалась узловыми швами (полигликомед 4/0), полностью укрывая имплантат. Гемостаз по ходу операции.

Животных выводили из опыта в сроки через 7, 18, 36, 45 и 100 сут передозировкой тиопентала натрия в соответствии с Европейской конвенцией о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях. Материал, подлежащий исследованию (бедренная кость), фиксировали в 10%-ном нейтральном формалине в течение 48 ч.

Выделенные и освобожденные от мягких тканей костные фрагменты подвергали декальцинации 10%-ной азотной кислотой. Имитаторы удаляли после декальцинации. Тканевые образцы проводили через спирты возрастающих концентраций и заключали в парафин. Срезы готовили толщиной 5–7 микрон на санном микротоме и окрашивали гематоксилином-эозином. Ретикулярные волокна импрегнировали серебром по методу Фута. Соединительную ткань выявляли по методу Ван Гизона. Изучение гистологических препаратов и микрофотосъемку производили в оптической цифровой системе Axioplan 2 imaging (Carl Zeiss, Германия). Из 20 костных фрагментов проведено 268 срезов на 134 предметных стекла. Ниже приведены результаты гистологических исследований и их обсуждение. Следует отметить, что на начальных этапах 7-х и 18-х сут во всех группах наблюдения по характеристикам периимплантатных тканей преобладали реактивные изменения на экспериментальное воздействие (установку имитатора-имплантата), сопровождавшееся резорбтивными реакциями кости и воспалением, расположенным среди молодой остеобластической ткани.

Так, зона стояния имплантата окаймлена молодой остеобластической тканью с небольшим количеством беспорядочно расположенных аргирофильных и «молодых» коллагеновых волокон. Наблюдаются атрофия и лизис предшествующих костных балок и костных пластинок гаверсовых систем, а в просвете гаверсонов новообразованная молодая остеобластическая ткань. В надкостнице фокусы молодой остеобластической ткани с множеством мелких сосудов и веретенообразных остеобластических клеток, окруженных пролиферирующими остеобластами (рис. 8.4).



Рис. 8.4. Фокусы молодой остеобластической ткани с множеством мелких сосудов в зоне стояния штифта из ультрамелкозернистого титана. Окраска гемотоксилин-эозин (18-е сут после операции)

С увеличением сроков наблюдения с 36 до 45 сут имеются структурные изменения в зоне соприкосновения костной ткани с

имплантатом, а также на расстоянии от него. В непосредственной близости от имплантата определяется увеличение количества активных остеобластов, покрывающих костные трабекулы губчатого вещества. Образование костной ткани преобладает над её резорбцией и стимулируется имплантатом.

Надкостница в зоне имплантации характеризуется некоторыми изменениями гистологической структуры. Наружный слой пронизан кровеносными сосудами различного диаметра, а внутренний слой надкостницы состоит из коллагеновых и остеогенных клеток. Следовательно, как в непосредственной близости, так и в отдаленной зоне от имплантата признаков воспалительной реакции во всех группах наблюдений от 36 до 45 дней не наблюдалось (рис. 8.5).



Рис. 8.5. Группы новообразованных костных балок, окруженных пролиферирующими остеобластами, в зоне стояния штифта из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 в кортикальной пластинке. Окраска по Ван Гизону (45-е сут после операции)

На основании морфологических исследований с 7-х до 100-х сут не отмечалось образование капсулы на имплантат из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 без покрытия (группа 1), причем к 36-м сут определялась интеграция новообразованной молодой костной ткани, которая к 45-м сут была уже зрелой (рис. 8.6).

Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого титана



Рис. 8.6. Молодые костные балки с очаговой пролиферацией клеток эндооста по контуру бывшего штифта из ультрамелкозернистого титана BT1-0. Окраска гемотоксилином-эозином (45-е сут после операции)

При изучении морфологических препаратов отмечалась также остеоинтеграция новообразованной костной ткани с имплантатом из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 с кальцийфосфатным покрытием (группа 2) к 36-м сут, а к 100-м сут костная ткань была зрелой (рис. 8.7).



Рис. 8.7. Очаговые процессы атрофии, лизиса и перестройки костных пластинок в гаверсовых системах, а также новообразованная молодая остеобластическая ткань. Ультрамелкозернистый титан BT1-0, кальцийфосфатное покрытие. Окраска гематоксилином-эозином (36-е сут после операции)

В ходе морфологических исследований вокруг имплантата из титана ВТ-6 (группа 3) вначале отмечалось образование капсулы к 18-м сут, которая затем истончалась к 36–45-м сут (рис. 8.8).



Рис. 8.8. Мелкие новообразованные костные балки и сеть аргирофильных волокон и пучков грубых коллагеновых волокон. Сплав ВТ-6. Окраска гематоксилином-эозином (36-е сут после операции)



Рис. 8.9. Процессы атрофии и лизиса костных пластинок в гаверсовых системах, сеть аргирофильных волокон. Ультрамелкозернистый титан BT1-0 с оксидной пленкой. Окраска гематоксилином-эозином (100-е сут после операции)

При морфологическом исследовании на имплантат ВТ1-0 с оксидным покрытием (группа 4) отмечалось образование капсулы в некоторых препаратах к 18-м и 36-м сут, которая сохранялась местами и к 100-м сут (см. рис. 8.9).

Таким образом, при сопоставлении морфологических картин исследования в различных группах наблюдений оптимальные результаты с точки зрения интеграционного процесса, были получены в опытах с имплантатами из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием. В отличие от других групп наблюдений, в этих группах (группа 1 и группа 2) отсутствовали проявления некроза, резорбтивные изменения в прилежащей к имплантату костной ткани. Отмечалось развитие интенсивного остеогенеза в области имплантации имитатора имплантата из ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием. Результаты этого эксперимента свидетельствуют о том, что имплантаты из ультрамелкозернистого титана без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием обладают повышенной остеоинтеграцией и их следует признать перспективными в дентальной имплантологии.

## 8.3. Изготовление имплантатов из ультрамелкозернистого титана без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием

Изготовление имплантатов состоит из следующих основных операций.

1. Интенсивная пластическая деформация исходного прутка ВТ1-0, ВТ1-00 (ГОСТ 19807, ОСТ1 90173-75) с целью получения прутков ВТ1-0 с ультрамелкозернистой структурой (ТУ 18 2562 8.002-08) со стороной 6 мм в поперечном сечении.

2. Точная механическая обработка прутков ВТ1-0 (ТУ 18 2562 8.002-08) на токарно-фрезерном комплексе или токарном и фрезерном станках с ЧПУ с целью изготовления заготовок имплантатов.

3. Очистка заготовок имплантатов.

4. Механическая и химическая обработка поверхности заготовок имплантатов с целью обеспечения определенной морфологии поверхности. 5. Нанесение кальцийфосфатного покрытия микродуговым методом (для варианта исполнения имплантатов с биопокрытием).

6. Предстерилизационная обработка.

7. Упаковка имплантатов (ТУ 942422.001-10).

8. Стерилизация гамма-лучами или электронным лучом.

В качестве исходного материала при наноструктурировании титана используется пруток титана ВТ1-0, ВТ1-00 диаметром 40 мм и длиной 1 000 мм (ГОСТ 19807, ОСТ 1 90173). Перед выполнением технологического процесса наноструктурирования методом интенсивной пластической деформации исходный пруток титана ВТ1-0, ВТ1-00 нарезается на заготовки диаметром 40 мм и длиной 72 мм.

Интенсивная пластическая деформация титана выполняется последовательностью операций: резка прутка на заготовки, термическая обработка, *abc*-прессование на прессе МИС-6000.4К (многократное одноосное прессование с поворотом оси деформации на 90° на каждом этапе прессования, число циклов прессования составляет не менее трех), торцевание на токарном станке для придания устойчивости на плите пресса, термическая обработка, многоходовая прокатка, термическая обработка, торцевание, химическая обработка. После проведения перечисленных операций из исходной титановой заготовки (диаметром 40 мм и высотой 72 мм) получается ультрамелкозернистый пруток длиной не менее 2 400 мм и сечением 6 × 6 мм.

При токарно-фрезерной обработке требуется калиброванный пруток круглого сечения. Необходимо включение дополнительной операции на станке для бесцентровой шлифовки.

Расход титана при выполнении точной механической обработки имплантатов из прутков ВТ1-0 с субмикрокристаллической структурой (ТУ 18 2562 8.002-08) оценивался с учетом размеров имплантатов, толщины реза, отходов в стружку.

Трудоемкость выполнения технологических операций оценивалась сложением продолжительности выполнения каждой операции, входящей в технологический цикл изготовления наноструктурированных прутков и имплантатов. Это ультразвуковая промывка заготовок имплантатов после механической обработки, пескоструйная обработка поверхности заготовок имплантатов, ультразвуковая мойка, кислотное травление, приготовление травителей, сушка имплантатов, нанесение кальцийфосфатного биопокрытия для варианта исполнения имплантатов с биопокрытием, приготовление электролита, очистка имплантатов после нанесения покрытия, сушка имплантатов после нанесения покрытия, предстерилизационная обработка, приготовление дистиллята.

Расчет затрат на электроэнергию производился с учетом расчета времени, необходимого на выполнение энергоемких технологических операций.

Операции проводятся в помещении, оборудованном для работы с химически вредными веществами. Во время выполнения операций работает приточно-вытяжная система. В расчете затрат на электроэнергию учитывали тариф на электроэнергию, мощность вытяжки (2,2 кВт/ч) и продолжительность времени, необходимого для выполнения технологического цикла.

В расчете оплаты труда специалистов учитывалось суммарное время, затрачиваемое специалистами разных профессий на выполнение всех технологических операций.

Для расчета стоимости комплекта дентальных имплантатов из ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями использовался результат оценки себестоимости имплантатов, анализировались счета ООО «Завод приборов и средств автоматизации "ЭлеСи", выполнявшего заказы ИФПМ СО РАН по точной механической обработке имплантатов, инструментов, принадлежностей, прайсы фирм-поставщиков дентальных имплантатов на российский рынок («Конмет», «Альфа Био-Ру», Anthogyr, Niitop, Apolonia Submerged, Biomet, RePlant, T.B.R.). Ориентировочная расчетная стоимость комплекта имплантатов из ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями по ТУ 942422.001-10 составила 200 дол. США.

# 8.4. Анализ потребности России в стоматологической помощи с использованием дентальных имплантатов

По данным Чикагского центра современной стоматологии, в течение последних 10 лет стремительно развивается дентальная имплантология. Она открыла новые перспективы оказания помощи больным с частичной или полной потерей зубов и нашла способы управлять процессом приживления, обеспечивая высокий успех установки имплантатов. В 2008 г. мировой рынок стоматологических имплантатов составил 3,4 млрд дол. США, а рынок имплантатов США в 2009 г. – 1,7–2,0 млрд дол. Рост за 8 лет составил почти 15-кратное увеличение. 69% взрослых американцев лишились в возрасте от 35 до 44 лет, по крайней мере, одного зуба, а в возрасте 74 лет 26% взрослых американцев теряет все свои зубы. По информации Европейской ассоциации поставщиков стоматологической продукции (ADDE), объединяющей более 900 компаний, и Европейской федерации стоматологической промышленности (FIDE) с более чем 500 предприятиями в десяти странах Европы (Австрия, Бельгия, Германия, Италия, Голландия, Испания, Швеция, Швейцария, Великобритания), оборот стоматологических имплантатов в Европе в 2001 г. составил 144.4 млн дол. США, что на 12,3% больше, чем в 2000 г. К настоящему времени он возрос многократно. Отмечается, что стоимость самого имплантата составляет около 15-20% от общей цены всей процедуры имплантации. Рынок стоматологических имплантатов и абатментов Азиатско-Тихоакеанского региона (Япония, Южная Корея, Австралия) в 2008 г. оценен на уровне чуть более 480 млн дол. США [59].

Российский рынок не рассматривается как значимый по потреблению имплантатов, хотя потребность в дентальных имплантатах в России крайне высока. Количество ежегодно потребляемых дентальных имплантатов в России пока не превышает 100– 200 тыс. шт. Доля столичного региона в структуре российского рынка стоматологических услуг составляет ~11% [60]. По результатам специального обследования в Новокузнецке потенциальную потребность в зубном протезировании на зубных имплантатах имеют более 90% населения. В возрастной группе 15-19 лет уже требуется поставить до 2-3 имплантатов 25% населения. С возрастом потребность повышается, достигая 4-6 и более имплантатов для каждого пациента. В возрастной категории 50-54 года 12% населения полностью не имеют зубов, а в категории 70 лет и старше этот показатель достигает 43%. В целом частичное отсутствие зубов по всем возрастным группам наблюдается у 69% населения [60, 61]. Проведенное клинико-эпидемиологическое обследование в Дагестане показало, что свыше 80% респондентов нуждаются в ортопедической стоматологической помощи и большинству из них могут быть показаны протезы, изготовленные на основе метода дентальной имплантации [62]. В результате сопоставления материалов обращаемости населения за имплантологической стоматологической помощью и клинико-эпидемиологического обследования пациентов частной клиники установлено, что на сегодняшний день потребность в дентальной имплантации удовлетворяется в г. Махачкале не более чем на 1-2% [63].

Российский стоматологический рынок молод – ему чуть более 10 лет. Он формировался стихийно. Рынок дентальных имплантатов в России оценивается как перспективный в отдаленном будущем, но лидерство на нем займет тот, кто обладает технологиями уже сейчас. Запас времени у российских торговых компаний до полного «захвата» рынка иностранными консорциумами остался очень небольшой [60].

Общий объем рынка дентальных имплантатов в России в натуральном выражении в 2010 г. составил 98,8 тыс. шт. дентальных имплантатов, что превышает показатель 2005 г. в 2,3 раза (43,4 тыс. шт.), однако он меньше показателя 2008 г. в 1,8 раза. В 2008 г. наблюдался максимальный прирост рынка. Такой всплеск на рынке дентальных имплантатов объясняется несколькими факторами. Кризис 2009 г. отразился на рынке дентальных имплантатов. В 2009 г. наблюдалось снижение потребления и производства дентальных имплантатов. В течение одного года потребление имплантатов уменьшилось в 2,1 раза [64]. По состоянию на 2010 г. на рынке дентальных имплантов в России наибольшим спросом пользовались дентальные имплантаты с биоактивным покрытием, на их долю приходится 82% от общего объема рынка в натуральном выражении, или 80,7 тыс. шт. В стоимостной оценке на долю имплантов с биоактивным покрытием приходится 91% от общего объема рынка (рис. 8.10) [64, 65]. На второй позиции по степени представленности на рынке дентальных имплантатов находятся имплантаты с текстурированной поверхностью, в натуральном выражении на их долю приходится 11% от общего объема рынка, в стоимостной оценке – порядка 6% от общего объема рынка. На долю дентальных имплантатов без покрытия и имплантатов мягкой формы приходится примерно 7% от общего объема рынка в натуральном выражении и 3% рынка в стоимостной оценке.



Рис. 8.10. Долевая структура покрытий, применяемых в производстве дентальных имплантатов, в натуральном выражении [64]

#### 8.5. Комплект дентальных имплантатов из ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями

Авторы поставили перед собой задачу проанализировать положительные и отрицательные качества имеющихся имплантатов отечественного и зарубежного производства. В совокупности положительных технических решений – сконструировать унифицированные конструкции эндооссальных дентальных имплантатов. Для решения этой задачи изучали имеющиеся в литературе данные о характеристиках мягких тканей и кости, прилегающих к имплантатам.

Кость является твердой формой соединительной ткани, обладающей уникальными механическими и биологическими свойствами, к которым, в частности, относятся способность к заживлению без образования шрама и приспособление к меняющимся условиям нагрузки за счет перестройки структуры [66]. Кость состоит из кортикальной (сплошной) и губчатой (трабекулярной) типов ткани, каждый из которых обладает определенной трехмерной структурой и, как следствие, различными механическими свойствами [67]. Сформированная кортикальная кость состоит из плотно расположенных концентрических (остеонов, гаверсовых систем с сосудами), интерстициальных и параллельных пластинок; в то время как зрелая губчатая кость представляет собой скопление перегородок и спикул костных пластинок, т.е. костных перекладин. Губчатая кость на 70% состоит из мягких тканей, большей частью костного мозга, а кортикальная кость на 95% минерализована. Кортикальная кость в 10-20 раз плотнее губчатой, что делает ее более приспособленной для постановки имплантатов. Прочность кости нижней челюсти обусловлена плотностью кортикальной кости, которая увеличивается у передненижней и задневерхней границ. Верхняя челюсть, напротив, имеет тонкий наружный кортикальный слой и состоит из губчатой кости различной плотности. Кость состоит из четырех видов клеток: остеобласты, остеокласты, остеоциты и клетки, являющиеся прокладкой кости.

Остеобласты представляют собой крупные клетки овальной формы, содержащие все компоненты, подобно клеткам других тканей. Физиологическая задача остеобластов заключается в построении костной ткани. Остеобласты вырабатывают большое количество органических веществ, в частности они обладают мощным аппаратом белкового синтеза. Остеокласты – крупные многоядерные клетки округлой формы. Их основная функция заключается в резорбции (растворении) кости. В отличие от остеобластов, в них содержится не одно крупное ядро, а несколько мелких. Остеоциты – замурованные в минеральном веществе, слабофункционирующие остеобласты. В костной ткани постоянно происходит процесс превращения остеобластов в остеоциты. Архитектура кости состоит так, что ее внешняя оболочка, называемая кортикальной, или компактной, костью, обеспечивает механическую опору. Она состоит из концентрических слоев коллагеновых волокон (фибрилл) в форме ламеллярной кости. Расположенная в центре решетчатая кость (губчатая или спонгиозная) регулирует метаболические функции кости. В противоположность плотно упакованным волокнам кортикальной кости матрица решетчатой кости организована очень свободно. Макроскопически эта кость смотрится как решетка из сот, в которых расположены кроветворные элементы. Кость состоит на 65-70% (по массе) из кристалических солей, прежде всего, в форме гидроксиапатита, остальные 30-35% - это органическая матрица. Органическая матрица прежде всего состоит из коллагена типа 1 (90-95%), перемежающегося с неколлагеновыми протеинами, такими как остеопонтин, остеонекнин и другими факторами роста. В зависимости от плотности костная ткань разделяется на 4 типа:

1. Почти вся челюсть состоит из однородной компактной кости.

2. Толстый слой компактной кости окружает центральную массу плотной губчатой кости.

3. Тонкий слой кортикальной кости окружает центральную массу плотной губчатой кости.

4. Тонкий слой кортикальной кости окружает центральную массу подвижной губчатой кости [67].
Разработке комплекта дентальных имплантатов предшествовал выбор материала для имплантатов. Это титан марок BT1-0 и BT1-00, наноструктурированный методами интенсивной пластической деформации [68]. В выборе материала состоит главное преимущество разработанных авторами имплантатов. Высокая стойкость к воздействию жевательных нагрузок достигается повышением физико-механических характеристик титана, превращением его структуры из макрокристаллического состояния в ультрамелкозернистое во всем объеме материала. Использование титана обеспечивает исключение вредного влияния легирующих элементов на организм, известного для титановых сплавов.

Преимущество разработанных нами винтовых имплантатов мы видим и в способе введения имплантата в костную ткань. Имплантаты сами себе нарезают ход резьбы, поскольку в концевой части имплантата созданы две выемки с режущими кромками, расположенные диаметрально противоположно. Эти выемки в последующем служат дополнительным антиротационным элементом. Вокруг резьбовой части имплантата (при таком способе его введения) сохраняется больше костной ткани, первичная фиксация достигается легко, меньше затрачивается времени на установку имплантата. При использовании предложенной конструкции витки формируют имплантационное ложе адаптивно во всех слоях кости, способствуют быстрому восстановлению жизнедеятельности имеющейся костной ткани в межвитковых пространствах.

Переменная глубина межвитковых пространств за счет сбега резьбы, наличие между витками спиральной канавки способствуют адаптации имплантационного ложа к послойной плотности кости, создают дополнительную устойчивость и стабилизацию имплантата. Компактный слой кости более плотный и обеднен сосудами, поэтому резьба в этом слое выбрана не глубокой, а в губчатом слое, где хорошее кровоснабжение, для протекания репаративных процессов глубина резьбы выбрана большей. На шейке имплантата выполняется микрорезьба, которая является непрерывным продолжением спиральной канавки, выполненной между витками двухзаходной резьбы резьбовой части имплантата, и обеспечивает оптимальное распределение нагрузки, низкие показатели напряжения в костной ткани челюсти.

Используется двойная обработка поверхности имплантатов: пескоструйная с применением биоинертных абразивных материалов [69] и кислотная, обеспечивающая получение шероховатой поверхности с макро- и микрохарактеристиками. Такая обработка создает условия для успешного прохождения биологических реакций, которые в конечном результате ускоряют остеоинтеграцию имплантата. В качестве антиротационного элемента при соединении имплантата с абатментом выбран шестигранник. Одним из исполнений имплантатов является кальцийфосфатное покрытие, полученное методом микродугового нанесения на поверхности имплантатов [70]. Кальцийфосфатное покрытие вступает в химическую связь с костной тканью, а затем эта связь перерастает в плотную связь между поверхностью имплантата и костной тканью, обеспечивая ускоренную остеоинтеграцию.

Для обеспечения плотного соединения абатмента с имплантатом их сопрягаемые поверхности выполнены в форме конуса. Форма абатмента выше зоны соединения с имплантатом имеет радиусный изгиб, обеспечивающий плавный переход к поверхности фаски имплантата, что создает условия для образования циркулярной связки из слизистой ткани, способствующей упрочнению соединения имплантата с абатментом, препятствует колебаниям абатмента и тем самым – резорбции костной ткани. Такой контур обеспечивает увеличение контактной зоны соединительной мягкой ткани по высоте и объему, которая интегрирует с участком имплантата, проходящим через слизистую оболочку, герметично защищая маргинальную кость.

Все принадлежности, необходимые для выполнения хирургических и ортопедических процедур (заглушка, формирователь десны, трансфер, аналог имплантата), как и сам имплантат, изготавливаются из ультрамелкозернистого титана марок BT1-0, BT1-00, характеризующегося однородностью структуры и свойств в различных сечениях материала. Наличие ультрамелкого зерна и дислокационной субструктуры обеспечивает объемному ультрамелкозернистого титану оптимальное для дентальных имплантатов соотношение механических свойств и биосовместимости. Отметим, что разработкой дентальных имплантатов из наноструктурированного по объему чистого титана занимаются исследователи разных школ, прежде всего в Республике Башкортостан. Разработчики этой школы сориентировались на использование ресурсов зарубежных фирм.

В рамках сотрудничества между Уфимским государственным авиационным техническим университетом, ООО «НаноМеТ» фирма «Timplant» (Чехия) [71] с 2005 г. изготавливает и испольстоматологической практике имплантаты зует в системы Nanoimplant из уфимского наноструктурного титана (000)«НаноМет»). Это имплантаты для одноэтапного выполнения операции. Диаметр наноимпланта 2,4 мм. Длина внутрикостной части в форме конуса составляет 10, 12, 14 мм. Система имплантатов Timplant одобрена Министерством здравоохранения Чешской и Словацкой республик. Перспективы использования наноструктурированного титана для дентальных имплантатов увлекают многих исследователей [72, 73].

30 января 2012 г. появилось сообщение о нанотитановых зубных имплантатах [74] – США и Россия наладили совместное производство нанотитановых зубных имплантатов в штате Нью-Мексико. Однако, к изумлению авторов монографии, иллюстрацией к этому сообщению послужила фотография комплекта дентальных имплантатов из наноструктурированного титана с инструментами и принадлежностями, разработанного авторами по ТУ 942422.001-10, зарегистрированного в Росздравнадзоре и разрешенного к производству, продаже и применению на территории РФ с 25.04.2011 г. Эскизы двух типов разработанных дентальных имплантатов приведены на рис. 8.11.

Конструктивные особенности трёх типов внутрикостных дентальных имплантатов описаны в табл. 8.1. Каждый тип имплантатов представлен тремя размерами по длине 11,5, 13,0 и 16,0 мм. Имплантаты всех типоразмеров имеют одинаковый наибольший диаметр 3,75 мм.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 8.11. Эскизы разработанных и запатентованных типов конструкций дентальных имплантатов: *а* – имплантаты типа ДИК; *б* – типа ДИКЦ

Таблица 8.1

#### Конструктивное исполнение разработанных имплантатов

Условное	Конструктивное исполнение имплантатов
дик	Дентальный имплантат конический – конический стержень с резьбой и канавками, образующими режущие кромки, распо- ложенными относительно оси стержня по винтовой линии
дику	Дентальный имплантат конический с углублением – кониче- ский стержень с резьбой и канавками, образующими режущие кромки, расположенными относительно оси стержня по винто- вой линии, имеющий углубление на поверхности канавки
дикц	Дентальный имплантат коническо-цилиндрический – кони- ческо-цилиндрический стержень с резьбой и канавками, образующими режущие кромки, расположенными по оси стержня





Рис. 8.12. Дентальные имплантаты, принадлежности, изготовленные из ультрамелкозернистого титана в соответствии с ТУ 942422.001-10, и инструменты

В состав принадлежностей входят винты-заглушки, абатменты прямые и угловые, формирователи десны нескольких типоразмеров, трансферы для закрытой ложки, аналоги имплантата (рис. 8.12). Все принадлежности изготавливаются из наноструктурированного титана марки ВТ1-00, ВТ1-00. Инструменты, входящие в комплект (ключ-имплантатовод, ручной ключ, мукатом и др.), достаточны для проведения хирургического и ортопедического этапов имплантации.

## 8.6. Внутрикостные дентальные имплантаты из ультрамелкозернистого титана без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием в стоматологической практике

До сих пор остаются актуальными проблемы снижения степени риска осложнений после операции имплантации и увеличения срока функционирования зубного имплантата [75]. Эти вопросы связаны с хирургическими аспектами в реабилитации больных, утративших зубы [76].

Важной задачей разработки явилась медицинская опробация комплекта дентальных имплантатов из ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями ТУ 942422.001-10.

Описание и результаты клинических испытаний представлены в Протоколе медицинских испытаний № М-25/2010-К от 20.07.2010 г. ФГУ «Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии» (г. Москва), в отчете о проведении медицинских клинических испытаний, выполненных в городской клинической больницей № 34 г. Новосибирска.

Назначение дентальных винтовых имплантатов – применение в стоматологии при частичной и полной адентии.

Показания к применению:

- концевые дефекты зубного ряда нижней и верхней челюстей;

 включенные дефекты зубного ряда нижней и верхней челюстей; - одиночные дефекты зубного ряда;

- полное отсутствие зубов на нижней и верхней челюсти;

 непереносимость пациентом конструкций съемного протеза (повышенный рвотный рефлекс);

 – достаточный объем и качество костной ткани для установки имплантатов.

Противопоказания к применению общие:

- психические заболевания;

 – дисморфобия, а также завышенные и нереальные эстетические запросы;

- синдром церебральных поражений и старческого слабоумия;

- остеопороз и остеодистрофия;

- эндокринные заболевания;

- заболевания системы кроветворения;

- системные заболевания соединительной ткани;

- заболевания нервной системы;

 – острые и хронические заболевания сердечно-сосудистой системы, печени, почек и других органов, особенно с явлениями декомпенсации;

- беременность;

- злоупотребление алкоголем, курением и наркомания;

- противопоказания к применению местные;

- неудовлетворительное состояние гигиены полости рта;

- патологический прикус;
- предраковые заболевания;

- заболевания височно-нижнечелюстного сустава;

- металлические имплантаты в других органах;

- значительная атрофия челюстных костей;

– большое или недостаточное вертикальное расстояние между альвеолярными гребнями;

- пародонтит средней и тяжелой степени тяжести;

- затрудненное открывание рта;

- воспалительные процессы в области планируемой операции;

- бруксизм;

- макроглоссит.

Для проведения медицинских испытаний разработчиками иплантатов были изготовлены и переданы в названные клиники дентальные имплантаты различных вариантов исполнения, приспособления (винты-заглушки, абатменты с винтами для фиксации, формирователи десны разных типоразмеров, трансферы для закрытой ложки с винтами, аналоги имплантата) и инструменты (ключ-имплантатовод, ручной ключ, ключ с четурехгранной головкой, мукатом и др.)

Гарантией правильных действий врача и добровольного решения пациента являлось информированное согласие или заключение договора на проведение зубной имплантации. Вторым важным документом являлась анкета о состоянии здоровья, заполняемая пациентом. Оценка общего состояния здоровья складывалась из данных анамнеза, результатов исследования крови и мочи и заключения терапевта. При необходимости требовались консультации врачей других специальностей и проведение дополнительных методов обследования.

Стоматологическое обследование включало в себя:

- изучение стоматологического анамнеза;

 – клиническую оценку состояния зубов, прикуса, височнонижнечелюстного сустава, слизистой оболочки полости рта;

- изучение диагностических моделей;

- рентгенологическое обследование зубочелюстной системы.

Перед имплантацией проводилась ортопантомография с целью определения расстояния от вершины альвеолярного отростка до нижнечелюстного канала и других анатомических образований. Учитывалось, что ортопантомография дает искажения реальных размеров челюстей до 10% по вертикали и до 20% по горизонтали. Для уточнения размеров костной ткани и нижнечелюстных каналов дополнительно производились боковая рентгенография челюстей, визиография и компьютерная томография. Предпочтение отдавалось компьютерной томографии, которая является одним из наиболее информативных методов рентгенологического обследования. Решающую роль при планировании имплантации играли вид адентии, способ протезирования, объем и архитектоника костной ткани в месте имплантации [77]. Для замещения одиночных дефектов зубных рядов чаще использовались имплантаты с высотой внутрикостной части более 10 мм. При включенных и концевых дефектах зубных рядов использовались винтовые внутрикостные имплантаты различных размеров, в зависимости от анатомических структур. Количество установленных имплантатов соответствовало количеству отсутствующих корней зубов. При одиночных дефектах фронтальной группы зубов и премоляров устанавливали один имплантат, при отсутствии моляра – два.

Минимальное расстояние между имплантатами было не менее 2 мм, чтобы выполнялись условия для регенерации костной ткани. Устанавливали имплантаты под углом, идентичным наклону естественных зубов.

Место имплантации определялось анатомическими условиями каждого конкретного больного и особенностями строения костной ткани челюстей с учетом функциональных напряжений кости челюсти.

Формирование воспринимающего костного ложа для дентального имплантата проводили только специальным инструментом на сверхмалых оборотах (от 10 до 300 об./мин) и под постоянным струйным охлаждением.

Во время консультаций до и после операции пациенты были информированы, что имплантаты в ряде случаев могут функционировать лишь в течение определенного времени, в связи с чем возможны повторные операции имплантации с последующим рациональным протезированием.

Успех эндоссальной имплантации обеспечивался пониманием зависимости его от реактивности организма больного и биологической совместимости имплантата, наличия показаний и выбора размеров имплантатов, места введения и планируемой конструкции протеза, а также от технического оснащения, опыта и мануальных навыков врача-имплантолога.

До проведения местной регионарной анестезии перед операцией пациентам, страдающим сердечно-сосудистыми заболеваниями,

включали спазмолитический препарат баралгин из расчета 30 мг на 1 кг массы тела. Профилактически для уменьшения психоэмоциональных реакций назначали внутрь феназепам из расчета 1– 2 таблетки по 0,01 мг или транквилизаторы бензодиазепинового ряда (седуксен) перорально из расчета 0,3 мг на 1 кг массы тела за 30–40 мин до операции.

Установка дентальных имплантатов проводилась под местной анестезией с применением современных анестетиков артикаинового ряда.

Для достижения эффективной анестезии использовали наиболее активные анестетики, относящиеся к группе амидов: лидокаин или артикаин (ультракаин, септанест). Главным их достоинством является то, что они хорошо диффундируют в ткани, действуют быстро, обладают большой зоной анестезии и прочным взаимодействием с тканями организма.

Основополагающим принципом имплантации являлась атравматичная техника проведения операции. Для препарирования костной ткани применялся физиодиспенсер, а для эвакуации крови, слюны и охлаждающей жидкости из полости рта использовали вакуумный слюноотсос.

Линия разреза проводилась по гребню альвеолярного отростка, наиболее часто применялся полуовальный разрез на вестибулярной поверхности альвеолярного отростка. Разрез проводился до кости, его длина зависела от количества вводимых имплантатов. Разрез должен был перекрывать место их установки на несколько миллиметров. Таким образом, уменьшалась опасность оголения и инфицирования имплантата.

Перед началом препарирования костной ткани при помощи шаровидного твердосплавного бора создавалось отверстие по вершине альвеолярного гребня на глубину 3–4 мм. Затем менялся бор на сверло разного диаметра 2,0; 2,50; 2,80; 3,20 мм с внутренним охлаждением, присоединенным к физиодиспенсеру. Глубину сформированного отверстия определяли по сверлу с нанесенными метками либо по глубиномеру. Формирование ложа осуществляли движениями вверх-вниз. При таком движении сверла из ложа выходят костные стружки и предотвращается нагрев кости. Затем проводилась установка имплантата с использованием ключа-имплантатовода. В шестигранный конец ключа вводилась головка имплантата, и имплантат ввинчивался в подготовленное ложе. Имплантат погружался в кость до уровня кости, а затем завинчивалась винт-заглушка.

Последовательность действий хирурга была типична и стандартна как при применении любых винтовых систем имплантатов, однако здесь исключаются этапы нарезания резьбы в костном ложе, поскольку имплантаты выполнены в форме «саморезов».

Затем рана ушивалась согласно общехирургическим принципам – без натяжения, первый укол иглы делался на более подвижном крае раны, первый шов накладывался на ее середине. Практически всегда накладывались узловые швы, иногда швы были П-образными, которые считаются «разгружающими». Расстояние между швами составляло около 0,5 см. Использовался атравматический шовный материал 3/0–4/0 (викрил, пропилен), который считается наиболее оптимальным.

Для предупреждения кровоизлияния, образования гематомы и значительного отека мягких тканей лица в первые двое суток обеспечивалась гипотермия соответствующего отдела челюсти и окружающих тканей. В течение 6–7 сут пациентам не рекомендовалось:

- энергично и часто полоскать рот;
- трогать языком швы и послеоперационную рану;
- заниматься физическим трудом и спортом;
- употреблять алкогольные напитки;

– посещать баню, сауну, принимать горячий душ.

При этом пациентам настоятельно советовали проводить тщательную гигиену полости рта. Осмотр проводили ежедневно в течение недели. Швы снимали на 7–10-е сут после операции. После снятия швов проводились еженедельные осмотры пациентов в течение 2–3 мес. При этом обращали внимание на состояние слизистой оболочки, покрывающей внутрикостные элементы имплантатов.

У двух пациентов по клиническим показаниям проводилась антибактериальная и общеукрепляющая терапия; для оптимизации

метаболизма костной ткани им назначались препараты, стимулирующие остеогенез и способствующие адекватной минерализации костного матрикса (остеогенон, остеопан), поскольку плотность кости у них была низкой (III–IV тип).

Второй этап операции проводился через 3-4 мес после контрольного рентгенологического обследования. Затем проводилась установка формирователей десны – процедура, относящаяся к хирургическому этапу имплантации и являющаяся своего рода переходом к этапу протезирования. Этот процесс занимает 2 недели и необходим для образования рубца вокруг десневой поверхности внекостной части имплантата в качестве защитного барьера. После инфильтрационной анестезии с помощью мукотома обнажался и удалялся участок слизистой и вкручивался винт-заглушка, промывалась внутренняя резьба имплантата и устанавливался формирователь десны на 2-3 недели. Пациенту рекомендовали после этого осторожно чистить зубы вокруг формирователя десны. Рекомендовалось полоскать полость рта раствором хлоргексидина. Далее этого пациент поступал в распоряжение врача-ортопеда, который на ортопедическом этапе лечения заменял формирователь десны на опорную головку (абатмент). Ортопедический этап проводился традиционно.

Для проведения испытаний в городской клинической больнице № 34 было отобрано 9 пациентов в возрасте от 40 до 65 лет. Всего 12 пациентам было поставлено 34 зубных имплантата на нижней челюсти. Из 12 пациентов у 6 были включенные дефекты, у 6 – концевые дефекты. В табл. 8.2 приведены данные о количестве поставленных дентальных имплантатов в зависимости от возраста, пола и типа имплантата.

Для всех групп пациентов условия планирования, предоперационной подготовки и операции установки зубных имплантатов были одинаковыми.

Для проведения испытаний в ЦНИИСиЧЛХ было отобрано 6 пациентов (4 мужчины и 2 женщины) в возрасте от 30 до 47 лет с включенными и концевыми дефектами нижней челюсти.

Таблица 8.2

# Количество поставленных дентальных имплантатов (в городской клинической больнице № 34 г. Новосибирска) в зависимости от возраста, пола и типа имплантата

№ п/п	Воз-	Пол		1-я группа		2-я группа		3-я группа		Всего
	растная	м	ж	дик	ДИК	дику	ДИКУ	дикц	ДИКЦ	
	группа				БА		БА		БА	
1	40–49	1	3	4	1	2	-	2	-	9
2	50-59	1	3	2	2	4	2	2	-	12
3	60–65	1	Ι	3	-	2	2	4	2	13
Всего		3	6	9	3	8	4	8	2	34

Все пациенты удовлетворяли следующим требованиям: некурящие, хорошая гигиена полости рта, хорошее качество и количество костной ткани в зоне планируемой операции дентальной имплантации. Пациентам было установлено 18 имплантатов разного типоразмера, причем 9 имели биоактивное покрытие, содержащее кальцийфосфатные соединения, и 9- без покрытия. Операции проводились по двухэтапной методике имплантации с учетом рекомендаций разработчика. Для замещения одиночных дефектов зубных рядов использовали имплантаты с высотой внутрикостной части более 10 мм. При включенных и концевых дефектах зубных рядов использовали винтовые внутрикостные имплантаты различных размеров в зависимости от анатомической структуры. Количество установленных имплантатов соответствовало количеству отсутствующих зубов. При одиночных дефектах фронтальной группы зубов и премоляров устанавливали один имплантат, при отсутствии моляра – иногда два. В табл. 8.3 приведены данные о количестве поставленных дентальных имплантатов в зависимости от возраста, пола и типа имплантата. Анализируемые клинические параметры представляли собой оценку приживаемости имплантата, его устойчивость, состояние мягких тканей.

На рис. 8.13–8.18 представлены фотографии разных этапов имплантации пациента А. На рис. 8.19–8.21 приводятся ортопантомограммы пациентов до и после протезирования.

#### Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого титана

#### Таблица 8.3

#### Количество поставленных дентальных имплантатов (в ЦНИИС и ЧЛХ) в зависимости от возраста, пола и типа имплантата

№ п/п	Воз-	Пол		1-я группа		2-я группа		3-я группа		Всего
	растная	М	ж	дик	ДИК	дику	дику	дикц	дикц	
	группа				БА		БА		БА	
1	30-35	1	0	2	0	1	2	1	1	7
2	36–40	2	1	1	1	1	1	1	1	6
3	41–47	1	1	1	1	0	1	1	1	5
	Всего	4	2	4	2	2	4	3	3	18



Рис. 8.13. Полость рта пациента А. Диагноз: включенный дефект нижней челюсти справа



Рис. 8.14. Полость рта пациента А. во время операции. Изготовлены ложа под зубные имплантаты

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 8.15. Полость рта пациента А. Постановка зубного имплантата ДИКЦ БА на уровне отсутствующего 34-го зуба



Рис. 8.16. Полость рта пациента А. Постановка зубного имплантата ДИКЦ на уровне отсутствующего 37-го зуба



Рис. 8.17. Полость рта пациента А. Наложены швы



Рис. 8.18. Полость рта пациента А. после протезирования

Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий



Рис. 8.19. Ортопантомограмма пациента А. после протезирования



Рис. 8.20. Ортопантомограмма пациентки С., 59 лет. Диагноз: включенные дефекты нижней челюсти справа и слева до протезирования Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого титана



Рис. 8.21. Ортопантомограмма пациентки С. после протезирования. Установлены зубные имплантаты ДИК на нижней челюсти справа, ДИК БА – слева

Для объективной и качественной оценки результатов дентальной имплантации проводили визуальное наблюдение (через 1– 10 сут и еженедельные осмотры) и рентгенологическое обследование пациентов в динамике: до операции, через 1 и 3 мес после операции.

Рентгенологическое исследование позволило получить более полную информацию о состоянии костной ткани вокруг имплантата и увидеть процессы остеоинтеграции. Анализ результатов исследования показал существенное увеличение плотности кости (p < 0,05) непосредственно в периимплантатной области. Такая костная структура обеспечивает морфофункциональную адекватность имплантата и тканевого комплекса зубочелюстной системы пациента в целом.

Послеоперационных осложнений во всех группах пациентов не наблюдалось как в ближайшие, так и в отдаленные сроки.

На основании выполненных медицинских испытаний сделаны следующие выводы:

1. «Комплект дентальных имплантатов из титана с инструментами и принадлежностями», ТУ 942422.001-10 в комплектации прошли медицинские испытания, соответствуют современному уровню имплантологии (имплантаты имеют антиротационное устройство, структурированную шероховатую поверхность, широкий ассортимент типоразмеров имплантатов), удовлетворяют требованиям, предъявляемым к изделиям медицинского назначения.

2. Использование разработанного комплекта дентальных имплантатов не вызывает осложнений на хирургическом и ортопедическом этапах лечения.

3. Протезные детали соответствуют современным конструкционным разработкам, включают стандартные и угловые абатменты. Абатменты точно сопрягаются с внутрикостными имплантатами.

4. Инструментарий для операций имплантации включает в себя весь перечень необходимых наименований. Инструменты прочные, подвергаются стерилизации без проявления коррозии. Инструменты удобны и эффективны в применении.

5. Руководство по эксплуатации отвечает требованиям и содержит всю необходимую информацию о данной продукции, назначении, показаниях и противопоказаниях к применению, эксплуатации, необходимые предостережения. Дополнения и замечания по содержанию руководства не требуются.

6. Предлагаемые конструкции дентальных винтовых имплантатов из ультрамелкозернистого титана с биоактивным покрытием и без него имеют хорошие эксплутационные и функциональные качества, рекомендуются для широкого клинического применения в реабилитации больных с частичной и полной адентией, применения в стоматологической практике на территории РФ и регистрации в Федеральной службе по надзору в сфере здравоохранения и социального развития.

#### Заключение

В последние годы дентальная имплантология получила огромный потенциал для практической реализации благодаря накоплен-

ным фундаментальным научным знаниям. Несмотря на множество клинических подходов, различие конструкций дентальных имплантатов, главной задачей остается максимальное совершенствование существующих конструкций, их удешевление, обеспечение ускоренных и качественных процессов остеоинтеграции, в значительной степени определяемых решением материаловедческих проблем. Российский стоматологический рынок развивается активно только с 1986 г. Потребность в стоматологической помощи на дентальных имплантатах населению России высока, но удовлетворяется лишь ее незначительная часть. Доля имплантатов отечественного производства на этом рынке мала (не более 10%). Наибольшим спросом в России пользуются дентальные имплантаты с биоактивным покрытием и имплантаты с текстурированной поверхностью. Перспективы использования ультрамелкозернистого титана для дентальных имплантатов увлекают многих исследователей в России и других странах.

Авторами монографии разработан комплект дентальных имплантатов из ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями. Медицинские испытания этого комплекта показали, что конструкции имплантатов соответствуют современному уровню имплантологии, имеют высокие эксплутационные и функциональные качества. Федеральной службой по надзору в сфере здравоохранения и социального развития комплект дентальных имплантатов из ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями разрешен к производству, продаже и применению на территории Российской Федерации с 25.04.2011 г.

#### Литература

- 1. Анатомия и биомеханика зубочелюстной системы / под ред. Л.Л. Колесникова, С.Д. Арутюнова, И.Ю. Лебеденко. М. : Практическая медицина, 2007. 224 с. : ил.
- Руководство по дентальной имплантологии / А. Хобкек Джон А., Уотсон Роджер М., Сизн Ллойд Дж.Дж.; пер. с англ.; под общ. ред. М.З. Миргазизова. М.: МЕДпресс-информ, 2007. 224 с.: ил.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- 3. Параскевич В.Л. Дентальная имплантология. Основы теории и практики. 2-е изд. М.: Мед. информ. агентство, 2006. 400 с.
- Мушеев И.У., Олесова В.Н., Фромович О.З. Практическая дентальная имплантология : руководство. 2-е изд., доп. М. : Локус Станди, 2008. 498 с.
- Кулаков А.А., Лосев Ф.Ф., Гветадзе Р.Ш. Зубная имплантация: основные принципы, современные достижения. М. : Мед. информ. агенство, 2006. 152 с.
- Brenemark P.I., Tolman D.E. Osseointegration in Craniofacial Reconstruction. Chicago, Quintessence Publ. Co., 1998. P. 3–11.
- Мирский М.Б. Хирургия от древности до современности. Очерки истории. М. : Наука, 2000. 798 с.
- 8. *Никольский В.Ю*. Истоки и развитие дентальной имплантологии в России // Клиническая стоматология. М. : Медикал, 2006. № 1. С. 70–71.
- 9. *Терапевтическая* стоматология : учеб. для студ. мед. вузов / под ред. Е.В. Боровского. М. : Мед. информ. агентство, 2003. 840 с. : ил.
- 10. URL: http://www.kupava-dent.com.ua
- 11. Сидельников А.И. Обзор ресурсов Интернет по дентальной имплантации // Российский стоматологический журнал. 2011. № 1. С. 44–45.
- 12. URL: http://www.conmet.ru
- 13. URL: http://www.freeline.ru/users/plasimplant
- 14. URL: http://www.nidi.ru
- 15. URL: http://www.zaoiol.com
- 16. URL: http://www.liko-m.ru
- 17. URL: http://www.mednovelty.ru/content/dentistry/2112/
- 18. URL: http://www.nobelbiocare.com/en/splash
- 19. URL: http://www.dentsplyih.com
- 20. URL: http://www.straumann.com
- 21. URL: http://www.alpha-bio.net
- 22. URL: http://www.adin-implants.com
- 23. URL: http://www.mis-implants.com
- 24. URL: http://www.biohorizons.com
- 25. URL: http://www.biomet.com/regions/europe/russia.cfm
- 26. URL: http://www.dentsply-friadent.com/en/index.htm
- 27. URL: http://www.bicon.com
- 28. URL: http://www.anthogyr.com
- 29. URL: http://www.implaza.de
- 30. URL: http://www.vitalevv.ru

#### Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого титана

- Какачи К., Нейгебауэр Й., Шлегел А., Сэйдел Ф. Справочник по дентальной имплантологии / пер. с нем. М. : МЕДпресс-информ, 2009. 208 с.
- 32. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко ; под ред. В.Н. Лясникова, А.В. Лепилина. Саратов : Саратов. гос. техн. ун-т, 2006. 254 с. : ил.
- Чуйко А.Н., Шинчуковский И.А. Биомеханика в стоматологии. Харьков : Форт, 2010. 468 с.
- Sul Y.T., Johansson C.B., Jeong Y. et al. Oxidized implants and their influence on the bone response // J. Mater. Sci. Med. 2001. Vol. 12. P. 1025–1031.
- 35. Sul Y.T., Johansson C.B., Wennerberg A. et al. Optimum surface properties of oxidized implants for reinforcement of osseointegration: surface chemistry, oxide thickness, porosity, roughness, and crystal structure // Int. J. Oral Maxillofac Implants. 2005. Vol. 20 (3). P. 349–359.
- 36. Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей. Томск : Изд-во ТПУ, 2007. 149 с.
- Kieswetter K., Schwartz Z., Hummert T.W. et. al. Surface roughness modulates the local production of growth factor and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells // J. Biomed. Mater. Res. 1996. V. 32. P. 55–63.
- Citeaua A., Guicheuxa J., Vinatiera C. et. al. In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting // Biomaterials. 2005. Vol. 26 (2). P. 157–165.
- 39. URL: http://www.stomatorg.ru/articles/111
- 40. URL: http://www.biomet3i.com
- 41. Beaty Keit D. Implant surface preparation utilizing acid treatment. US5603338. 1997-02-18.
- 42. Wilson Audrey J., Wilson Robert N. Dental device and methods. US5876201. 1999-03-02.
- 43. Beaty Keit D. Implant surface preparation. US5876453. 1999-03-02.
- 44. Robb Tait T., Berckmans Bruce, Towse Ross W., Mayfield Robert L. Surface treatment process for implants made of titanium alloy. EP1477141. 2004-11-17.
- 45. *Ellingsen Jan Eirik, Roella Gunnar*. Metallic implant and process for treating a metallic implant. WO9517217. 1995-06-29.

#### Биокомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий

- Li Yu., Zou Sh., Wang D. et al. The effect of hydrofluoric acid treatment on titanium implant osseointegration in ovariectomized rats // Biomaterials. 2010. Vol. 31. P. 3266–3273.
- 47. Патент РФ № 2314772. Имплантат и способ обработки имплантата / Петерсон Ингела, Юнемо-Бострем Кристина, Йоханссон-Руден Гунилла, Андерсон Фредрик, Ханссон Стиг, Эллингсен Ян-Эйрик. Опубл. 20.01.2008. Бюл. № 2.
- 48. Патент РФ № 2396093. Селективный травитель для титана / Гузеева Т.И., Гузеев В.В., Леонова Л.А. Опубл. 10.08.2010. Бюл. № 22.
- 49. Леонова Л.А. Синтез гидроксиапатита и формирования биоактивных покрытий из композиционных материалов на его основе и сверхвысокомолекулярного полиэтилена на титане : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2010. 20 с.
- Sul Y.T., Johansson C.B., Jeong Y., Roser K., Wennerberg A., Alberektsson T. Oxidized implants and their influence on the bone response // J. Mater. Sci. Med. 2001. Vol. 12. P. 1025–1031.
- 51. Родионов И.В., Серянов Ю.В. Применение технологии анодного оксидирования при создании биосовместимых покрытий на дентальных имплантатах // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2006. № 2 (12). С. 77–87.
- 52. Jang H.W., Lee H.J., Ha J-Yu., Kim K.-H., Kwon T.-Yu. Surface characteristics and osteoblast cell response on TiN- and TiAlN-coated Ti implant // Biomed. Eng. Letters. 2011. Vol. 1 (2). P. 99–107.
- Browne M., Gregson P.J., West R.H. Characterization of titanium alloy implant surface with improved dissolution resistance // J. Mater. Sci. Med. 1996. Vol. 7. P. 323–329.
- 54. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск : STT, 2001. 480 с.
- 55. Патент РФ № 2206642. Способ модифицирования поверхности медицинских изделий (варианты) / Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н. Опубл. 20.06.2003.
- 56. Патент РФ № 2291918. Кальцийфосфатное покрытие на титане и титановых сплавах и способ его нанесения / Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. Опубл. 20.01.2007. Бюл. № 2.
- 57. Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Пичугин В.Ф. и др. ВЧ-магнетронные кальцийфосфатные покрытия на материалах медицинских имплантатов // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315, № 2. С. 138–141.

#### Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого титана

- Enaxa J., Primaka O., Raabeb D., Applea M. Structure, composition and mechanical properties of shark teeth // J. of Structural Biology. 2012. June. Vol. 178, is. 3. P. 290–299.
- 59. Маркетинг в стоматологии. Чикагский центр современной стоматологии, 2005. URL: http://www.chicago-centre.com
- 60. URL: http://www.bsmarket.ru
- 61. Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К. Перспективы применения ультрамелкозернистого титана в стоматологии // Перспективные материалы. 2009. Спецвыпуск. № 7. С. 372–377.
- 62. Алимский А.В., Курбанов Р.Р. Оценка мотивации населения к ортопедическому лечению на основе метода дентальной имплантации // Маэстро стоматологии. 2012. № 2. С. 20–22.
- 63. Алимский А.В., Курбанов Р.Р. Социологические исследования обращаемости населения за имплантологической стоматологической помощью // Экономика и менеджмент в стоматологии. 2012. № 2. С. 17–19.
- 64. URL: http://www.abercade.ru/research/reports/7344.html
- 65. URL: http://www.abercade.ru/research/industrynews/7530.html]
- 66. URL: http://www.implantologi.ru/16.html
- 67. *Фигурска М.* Структура компактной костной ткани // Российский журнал биомеханики. 2007. Т. 11, № 3. С. 28–38.
- 68. Патент РФ № 2315117. Способ деформационной обработки материалов и устройство для его осуществления / Братчиков А.Д., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Ерошенко А.Ю., Калашников М.П. Опубл. 20.01.2008. Бюл. № 2.
- 69. Патент РФ № 2441621. Дентальный внутрикостный имплантат и абатмент для него / Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К., Белявская О.А., Поленичкин А.В., Шешуков С.И. Опубл. 10.02.2012. Бюл. № 4.
- 70. Патент РФ № 2385740. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения / Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачева Т.В., Толмачев А.И., Уваркин П.В. Опубл. 10.04.2010. Бюл. № 10.
- 71. URL: http://www.timplant.cz
- 72. Хасанова Л.Р. Перспективы использования имплантатов из нанотитана в стоматологии // Материалы XI Ежегодного научного форума «Стоматология-2009». Инновации и перспективы в челюстно-лицевой хирургии. М., 2009. С. 333–336.
- 73. Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К., Белявская О.А. Перспективы применения ультрамелкозернистого титана в дентальной имплантологии //

Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы трансплантологии». Минск, 2008.

- 74. URL: http://www.implantacianet.lifejournal.com
- 75. Валиев Р.З., Хисматуллин К.А., Гундеров Д.В., Рааб Г.И., Хасанова Л.Р. Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований в области промышленного производства стоматологических имплантатов // Сборник тезисов. Федеральное агентство по науке и инновациям. М., 2009. С. 117–118.
- 76. Жусев А.И., Ремов А.Ю. Дентальная имплантация. М., 2004. 204 с.
- 77. Поленичкин В.К., Бадалов Ю.А., Поленичкин С.В., Чекалкин Т.Л. Стоматологическая дентальная имплантация : учеб.-метод. пособие для врачей-стоматологов. Новокузнецк, 2007. 24 с.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены закономерности формирования биокомпозитов на основе кальцийфосфатных покрытий и наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов и их биодеградация при внешних воздействиях.

Комбинированный метод интенсивной пластической деформации, включающий *abc*-прессование и последующую многоходовую прокатку, позволяет получать в титане ВТ1-0 и цирконии (сплав Э110, 1 мас. % Nb) ультрамелкозернистое состояние со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры 0,1– 0,2 мкм, что приводит к значительному улучшению физикомеханических характеристик (микротвердости, предела упругости, предела прочности, усталостной прочности, циклической долговечности) в 1,5–2,5 раза.

Микродуговое оксидирование в электролите на основе ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната кальция позволяет получить кальцийфосфатные покрытия на поверхности титана и циркония с различными физико-химическими характеристиками, что связано с электрофизическими характеристиками подложек, частиц β-Nb, содержащихся в сплаве Э110, и пассивирующих оксидных пленок на их поверхности. С увеличением напряжения микродугового оксидирования наблюдаются рост размеров сферолитов и пор, толщины и шероховатости покрытия, соотношения Са / Р в покрытии и снижение адгезионной прочности покрытия к подложке. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на титане находятся в рентгеноаморфном состоянии, в то время как покрытия на цирконии имеют кристаллическую структуру и состоят из CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Адгезионная прочность покрытий к подложке из титана в 1,5-2 раза выше, чем к подложке из циркония.

Метод детонационно-газового напыления при использовании частиц гидроксиапатита размером 20–300 мкм позволяет получить

однородные по толщине и фазовому составу покрытия, содержащие только гидроксиапатит.

Предварительная подготовка поверхности, включающая пескоструйную обработку и химическое травление, позволяет сформировать требуемую пористую поверхность и повысить адгезионную прочность кальцийфосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, в 1,5–2 раза и методом детонационно-газового напыления – в 3–5 раз.

Использование для нанесения покрытий микроплазменным методом электролита, содержащего кальций и фосфор в растворенной форме, обеспечивает синтез  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и позволяет получить кальцийфосфатные покрытия с соотношением Ca / P в диапазоне 1,1–1,5. Это достигается при помощи введения в раствор сильного комплексообразователя – этилендиаминтетраацетата и контроля pH.

При плазменно-электролитическом оксидировании оптимальное сочетание факторов, определяющих синтез гидроксиапатита, обеспечивается введением в состав цитрат-, ацетатсодержащего электролита и двузамещенного фосфата натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  и использованием биполярного режима. Сформированное на поверхности титана кальцийфосфатное покрытие имеет более близкие к естественной костной ткани механические характеристики, по сравнению с подложкой, и может выполнять функции демпфера, минимизируя вероятность отслоения кости от имплантата при деформациях.

Микродуговое кальцийфосфатное покрытие на поверхности ультрамелкозернистого титана снижает величины коррозионных токов в области пассивации в модельных физиологических солевых растворах (раствор Рингера при 37°С и 3%-ный раствор NaCl). Наибольшее снижение токов свободной коррозии для образца с кальцийфосфатным покрытием, по сравнению с образцом без покрытия, наблюдается в растворе Рингера при 37°С.

В то же время в активной области для 3%-ного раствора NaCl при 25°C влияние поверхностной обработки проявляется только в смещении потенциала коррозии в анодную область, а уровень то-ков свободной коррозии практически не изменяется.

Сравнительное исследование кинетических закономерностей коррозионного процесса и энергии активации в смеси 10%-ных кислот HF и  $H_2SO_4$  показало, что коррозионные процессы в цирконии в исходном состоянии протекают более интенсивно по сравнению с титаном. При отсутствии процессов пассивации в *агрессивной среде* формирование ультрамелкозернистого состояния приводит к снижению коррозионной устойчивости в титане и цирконии. Кальцийфосфатные покрытия на поверхности ультрамелкозернистого титана и циркония защищают металлы от коррозии в агрессивной среде. Однако кристаллические кальцийфосфатные покрытия на покрытия на цирконии свойствами по сравнению с рентгеноаморфными покрытиями на титане.

Растворение микродугового кальцийфосфатного покрытия в 0,9%-ном растворе NaCl при 37°C происходит преимущественно в зонах концентраторов напряжений путем последовательно протекающих процессов разбухания сферолитов, их растворения с формированием мелких структурных элементов и обнажения оксидного подслоя между покрытием и подложкой.

Предложены математические модели растворения кальцийфосфатных образцов и покрытий, в том числе многослойных, в физиологическом растворе с учетом структурных особенностей и внутренних механических напряжений, которые позволяют делать прогноз на достаточно длительные времена. На основе одной из моделей предложен способ оценки коэффициентов диффузии и определен коэффициент диффузии кальция в пористом материале.

Предложена модель роста микродугового покрытия с подвижной границей раздела фаз, которая позволяет исследовать динамику изменения механических напряжений в окрестности границы раздела «подложка – растущее покрытие».

Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности ультрамелкозернистого титана в процессе фрикционного взаимо-

действия со сверхмолекулярным полиэтиленом, предел прочности которого близок к костной ткани, имеют стабильно высокий коэффициент трения в диапазоне 0,35–0,5 и низкую скорость износа (не более  $5 \times 10^{-6}$  мг/м), что связано с их развитым рельефом и шероховатостью. В паре трения с пористой керамикой на основе диоксида циркония, структура которого близка к костной ткани, происходят разрушение покрытия и образование самосмазывающего кальцийфосфатного слоя, который снижает коэффициент трения в 5 раз, а скорость износа – в 50 раз.

На основе метода подвижных клеточных автоматов развит многоуровневый подход к численному моделированию механического поведения граничной области «кость – покрытие – имплантат». В рамках данного подхода реализованы *численные модели биоактивных покрытий* с широким набором параметров: функция распределения кальция по глубине; размер, форма и ориентация пор (пустот); величина пористости покрытия, которые позволили найти зависимости, связывающие прочностные и упругие свойства покрытия с указанными структурными параметрами.

Все исследуемые кальцийфосфатные покрытия являются биосовместимыми и способствуют остеоинтеграции с костной тканью. Показано, что фазовый состав и кристалличность покрытий являются менее значимыми и определяющими факторами для контроля биоинженерии костной ткани по сравнению с его рельефом. Выявлен оптимальный диапазон шероховатости кальцийфосфатных покрытий,  $R_a = 2-3$  мкм, способствующий остеогенной дифференцировке стромальных стволовых клеток *in vitro* и акселерации костной ткани / костного мозга в тесте эктопического костеобразования *in vivo*.

Микродуговые рентгеноаморфные кальцийфосфатные покрытия, полученные в электролите на основе ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната, были использованы при разработке комплекта дентальных имплантатов из наноструктурного / ультрамелкозернистого титана с инструментами и принадлежностями, ТУ 942422.001-10. Медицинские испытания комплекта дентальных имплантатов из наноструктурного / ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 с кальцийфосфатным покрытием с инструментами и принадлежностями показали, что конструкции имплантатов соответствуют современному уровню имплантологии, имеют высокие эксплуатационные и функциональные качества. Федеральной службой по надзору в сфере здравоохранения и социального развития комплект дентальных имплантатов наноструктурного / ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 с кальцийфосфатным покрытием с инструментами и принадлежностями разрешен к производству, продаже и применению на территории Российской Федерации (№ ФСР 2011/10619 от 25.04.2011 г.).

# CONCLUSION

Formation regularities of biocomposites based on calciumphosphate coatings and nanostructured and ultrafine-grained bioinert metals and their biodegradation under external influences have been studied.

A combined method of severe plastic deformation, including abcpressing and subsequent multi-pass rolling, allows to obtain in VT1-0 titanium and zirconium alloy (1 mass % Nb) the ultra-fine grained state with an average size of elements of the grain-subgrain structure of 0.1– 0.2  $\mu$ m. This state determines a significant increase in physical and mechanical characteristics (microhardness, ultimate strength, yield strength, fatigue strength, cycle life), in 1.5–2.5 times.

MAO in an electrolyte based on phosphoric acid, hydroxyapatite and calcium carbonate provides a calcium-phosphate coating on the surface of titanium and zirconium with different physical-chemical characteristics due to the electrophysical characteristics of the substrate,  $\beta$ -Nb particles available in zirconium alloy, and the oxide passivating films on their surface. Increase of MAO voltage leads to an increase of the size of the spherulites and pores, thickness and roughness of the coating, Ca / P ratio in the coating and to a decrease of the adhesion strength of the coating to substrate. Micro-arc calcium-phosphate coatings on titanium surface are in the X-ray amorphous state, while the coatings on zirconium surface have a crystal structure and are composed of CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>,  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub> phases. The adhesion strength of coatings to a titanium substrate is 1.5–2 times higher than to a zirconium substrate.

Detonation-gas spraying method using hydroxyapatite particles of  $20-300 \ \mu m$  allows to obtain coatings containing only hydroxyapatite of uniform thickness and phase composition.

Pre-treatment including sandblasting and chemical etching provides the surface with required porosity and the adhesion strength increase of MAO calcium-phosphate coatings in 1.5–2 times and of the detonationgas spraying coatings in 3–5 times.

The use of the electrolyte containing dissolved calcium and phosphorus to deposit coatings by microplasma method provides a synthesis of  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and allows to obtain calcium-phosphate coatings with a Ca / P ratio in the range of 1.1–1.5. This is achieved by introducing into a solution of ethylenediamine tetraacetate (strong complexing agent) and pH control.

During plasma electrolytic oxidation the optimal combination of factors determining the synthesis of hydroxyapatite is provided by adding of citrate-, acetate-containing electrolyte and twice-substituted sodium phosphate (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and using of bipolar mode of coating process. Calcium-phosphate coating formed on the titanium surface has mechanical properties the most identical to natural bone, compared to the substrate properties. This coating can act as a buffer layer, minimizing the probability of bone detachment from the implant subjected to deformations.

Micro-arc calcium-phosphate coating on the surface of the ultrafine-grained titanium reduces the corrosion currents in passivation intervals in modelled physiological saline (Ringer's solution at 37°C and a 3% NaCl solution). Maximum reduction in the free corrosion current for the calcium-phosphate-coated sample is observed in Ringer's solution at 37°C compared to uncoated samples in similar conditions. At the same time, in the active interval for the 3% NaCl solution at 25°C, the surface treatment effect is apparent only in transferring of the corrosion potential to the anode area but free corrosion current levels are constant.

Comparative study of kinetics of the corrosion process and an activation energy of 10% HF and  $H_2SO_4$  acid mixture showed that corrosive processes of zirconium in the initial state occur more intense than of titanium. In the absence of passivation processes in the corrosive environment the formation of ultrafine-grained state leads to a decrease in the titanium and zirconium corrosion resistances. Calcium-phosphate coatings on the surface of ultrafine-grained titanium and zirconium protect metals in corrosive environments. However, crystalline calcium-

phosphate coatings on zirconium surface have less corrosion resistant properties compared to X-ray amorphous coatings on titanium surface.

Dissolution of micro-arc calcium-phosphate coating in a 0.9% NaCl solution at 37°C occurs primarily in the stress-concentration areas by means of the sequential processes like spherulite swelling and their dissolution with the formation of fine-grained structural elements and the exposure of oxide underlayer between the coating and the substrate.

Mathematical models of dissolution of calcium-phosphate samples and coatings, including multilayer ones, in saline with regard to the structural features and internal mechanical stress have been presented which allowed to make a long term forecast. Based on one of the models the diffusion coefficients estimation method was proposed. Calcium diffusion coefficient has been determined in the porous material.

Growth model of micro-arc coating with a moving interface boundary was suggested which allowed to explore the dynamic pattern of the mechanical stresses in the interface region "substrate – growing coating".

Micro-arc calcium-phosphate coatings on the surface of ultrafinegrained titanium during frictional interaction with super molecular polyethylene, ultimate strength of which is close to the bone, have consistently high friction coefficient in the range of 0.35-0.5 and a low wear rate (not exceeding  $5 \times 10^{-6}$  mg/m), due to their developed surface relief and roughness. In the friction pair with the porous ceramics based on zirconium dioxide, which is close to the structure of the bone, there is a destruction of the coating and the formation of self-lubricating calcium phosphate layer that reduces the friction coefficient in 5 times, and wear rate – in 50 times.

Based on the movable cellular automata method, a multilevel approach to the numerical simulation of the mechanical behavior of the boundary region "bone – coating – implant" has been developed. Within this approach, numerical models of bioactive coatings have been implemented with a wide range of parameters: calcium depth distribution function; size, shape and pore orientation (voids); value of coating porosity, which allowed to find dependences between the strength and elastic properties of the coating with specified structural parameters. All analyzed calcium-phosphate coatings are biocompatible and enhance an osseointegration with bone tissue. Surface coating relief is more important and determining factor for bone bioengineering control than the phase composition and crystallinity of the coating. The optimum range of the calcium-phosphate coating roughness is  $R_a = 2-3 \mu m$ . Roughness within this interval provide an osteogenic differentiation of stromal stem cells *in vitro* and the acceleration of bone tissue / bone marrow in ectopic bone formation test *in vivo*.

Micro-arc X-ray amorphous calcium-phosphate coatings obtained in the electrolyte based on phosphoric acid, hydroxyapatite and carbonate were used to design a set of dental implants from nanostructured / ultrafine grained titanium with tools and accessories (specification 942422.001-10).

Medical tests of dental implants set made of nanostructured / ultrafine grained VT1-0 titanium with calcium-phosphate coating with tools and accessories have shown that implant shape corresponds to the current level of implantology, have high operational and functional qualities. Federal Supervisory Agency for Health Care and Social Development has approved manufacture of dental implants set made of nanostructured / ultra-fine grained VT1-0 titanium with calciumphosphate coating with tools and accessories, sale and use in the Russian Federation,  $N_{\rm P}$  FSR 2011/10619 of 25.04.2011

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АКИ – анодно-катодные импульсы

АКП – АК с паузой

АОП – анодные оксидные пленки

АП – анодные импульсы с бестоковой паузой

АСУиК – автоматизированная система управления и контроля

АФК (англ. АСР) – аморфный фосфат кальция

БГА – биологический гидроксиапатит

ГА (англ. НА) – гидроксиапатит

ГПУ – гексагональная плотноупакованная (решетка)

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка)

ДГН – детонационно-газовое напыление

ДКФ (англ. DCPA) – дикальцийфосфат

ДКФД (англ. DCPD) – дигидрат дикальцийфосфата

КФ – кальцийфосфатное (покрытие)

ЛЭИС – метод локальной электрохимической импедансной спектроскопии

МДО – микродуговое оксидирование

МДР – микродуговой разряд

МКМФ (англ. МСРМ) – моногидрат монокальцийфосфат

МКФ (англ. МСРА) – монокальцийфосфат

ММСК – мультипотентные мезенхимальные стволовые клетки

MCA (Movable cellular automata) – метод подвижных клеточных автоматов

ОГА (англ. CDHA) – осажденный гидроксиапатит

ОИ – остеоиндукция

ОКФ (англ. ОСР) – октокальциевый фосфат

ПГФП – покрытия с парогазовой фазой в порах

ПКА – подвижные клеточные автоматы

ПР – произведение растворимости

ПЭО – плазменное электролитическое оксидирование

рПР – показатель произведения растворимости

РЭМ, или СЭМ (англ. SEM), - растровая электронная микроскопия СГА – синтезированный гидроксиапатит ТеКФ (англ. ТТСР) – тертакальцийфосфат у.е.о.п. – условные единицы оптической плотности ЦВА – циклические вольтамперограммы ШФ – шелочная фосфатаза ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия ЭДТА – этилендиаминтетраацетат ЭЭС – эквивалентная электрическая схема α-ТКФ (англ. α-ТСР) – α-трикальцийфосфат **β-ТКФ (англ. β-ТСР)** – β-трикальцийфосфат CPE (constant phase element) – элемент постоянного сдвига *de novo* – с самого начала IL – интерлейкины in vitro – в пробирке *in vivo* – в организме *ex vivo* – вне организма

TNF – фактор некроза опухоли

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

#### Шаркеев Юрий Петрович (Sharkeev Yurii)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Профессор, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, профессор.

E-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru

#### Псахье Сергей Григорьевич (Psakhie Sergey)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Профессор, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, директор института.

E-mail: sp@ms.tsc.ru

#### Легостаева Елена Викторовна (Legostaeva Elena)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: lego@ispms.tsc.ru

#### Князева Анна Георгиевна (Knyazeva Anna)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ) – ТРU.

Профессор, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией.

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

#### Смолин Алексей Юрьевич (Smolin Alexey)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Профессор, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: asmolin@ispms.tsc.ru
#### Ерошенко Анна Юрьевна (Eroshenko Anna)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Кандидат технических наук, научный сотрудник.

E-mail: eroshenko@ispms.tsc.ru

# Коноваленко Игорь Сергеевич (Konovalenko Igor)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. E-mail: igkon@ispms.tsc.ru

#### Назаренко Нелли Николаевна (Nazarenko Nelli)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник. E-mail: nnelli@ispms.tsc.ru

#### Белявская Ольга Андреевна (Belyavskaya Olga)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Главный специалист. E-mail: obel@ispms.tsc.ru

#### Куляшова Ксения Сергеевна (Kulyashova Kseniya)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Кандидат технических наук, младший научный сотрудник. E-mail: kseniya@mail.ispms.tsc.ru

# Комарова Екатерина Геннадьевна (Komarova Ekaterina)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS. Инженер.

E-mail: katerina@ispms.tsc.ru

# Толкачева Татьяна Викторовна (Tolkacheva Tatiana)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Технолог.

E-mail: tolkacheva@ispms.tsc.ru

# Хлусов Игорь Альбертович (Khlusov Igor)

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ГБОУ ВПО СибГМУ Минздрава России) – SSMU.

Профессор, доктор медицинских наук, проректор по учебной работе, профессор. E-mail: khlusov63@mail.ru

# Зайцев Константин Васильевич (Zaitsev Konstantin)

Филиал «Томский научно-исследовательский институт курортологии и физиотерапии Федеральное государственное бюджетное учреждение Сибирский федеральный научно-клинический центр Федерального медико-биологического агентства» (Филиал ТНИИКиФ ФГБУ СибФНКЦ ФМБА России) – FSBI SibFSCC FMBA of Russia.

Кандидат медицинских наук, заведующий лабораторией. E-mail: zaitsev-kv@mail.ru

# Хлусова Марина Юрьевна (Khlusova Marina)

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ГБОУ ВПО СибГМУ Минздрава России) – SSMU.

Доцент, кандидат медицинских наук, доцент, ученый секретарь. E-mail: uchsovet@ssmu.ru

# Поленичкин Владимир Кузьмич (Polenichkin Vladimir)

Государственное бюджетное образовательное учреждение дополнительного профессионального образования «Новокузнецкий государственный институт усовершенствования врачей» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ГБОУ ДПО НГИУВ Минздрава РФ) – NSI PM.

Профессор, доктор медицинских наук, заведующий кафедрой. E-mail: vkp84@mail.ru

# Сергиенко Валентин Иванович (Sergienko Valentin)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS.

Академик РАН, доктор химических наук, директор института. E-mail: sergienko@hq.febras.ru

# Гнеденков Сергей Васильевич (Gnedenkov Sergey)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS.

Профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией, заместитель директора по науке.

E-mail: svg21@hotmail.com

#### Синебрюхов Сергей Леонидович (Sinebryukhov Sergey)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS. Доцент, доктор химических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: sls@ich.dvo.ru

# Пузь Артем Викторович (Puz' Artem)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS.

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник. E-mail: smol shaman@mail.ru

# Хрисанфова Ольга Алексеевна (Khrisanfova Olga)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: gemma@ich.dvo.ru

# Егоркин Владимир Сергеевич (Egorkin Vladimir)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: egorkin@ich.dvo.ru

#### Завидная Александра Григорьевна (Zavidnaya Alexsandra)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) – IC FEB RAS.

Кандидат химических наук, научный сотрудник. E-mail: zavidnaya@ich.dvo.ru

#### Терлеева Ольга Петровна (Terleeva Olga)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) – NIIC SB RAS.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: oterleeva@vandex.ru

# Миронов Игорь Витальевич (Mironov Igor)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) – NIIC SB RAS.

Профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией. E-mail: imir@niic.nsc.ru

#### Слонова Александра Ивановича (Slonova Alexsandra)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) – NIIC SB RAS.

Hayчный сотрудник. E-mail: antaris@ngs.ru

# Лямина Галина Владимировна (Lyamina Galina)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ) – ТРU.

Доцент, кандидат химических наук, доцент. E-mail: lyamina@tpu.ru

#### Фортуна Сергей Валерьевич (Fortuna Sergey)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) – ISPMS SB RAS.

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: s\_fortuna@mail.ru

#### Яковлев Владимир Иванович (Yakovlev Vladimir)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ) – AltSTU.

Доцент, кандидат технических наук, заведующий лабораторией, доцент.

E-mail: anicpt@rambler.ru

#### Кулаков Анатолий Алексеевич (Kulakov Anatoly)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научноисследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России) – CRID and Maxillofacial Surgery.

Член-корреспондент РАМН, профессор, доктор медицинских наук, директор института.

E-mail: kulakov@cniis.ru

#### Гветадзе Рамаз Шалвович (Gvetadze Ramaz)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научноисследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России) – CRID and Maxillofacial Surgery.

Профессор, доктор медицинских наук, заместитель директора по научнолечебной работе.

E-mail: gvetadze@cniis.ru

#### Хамраев Турсунбай Кушмуратович (Khamraev Tursunbay)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научноисследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России) – CRID and Maxillofacial Surgery.

Кандидат медицинских наук, старший научный сотрудник.

E-mail: turstom@mail.ru

#### Абрамян Сюзанна Владимировна (Abramian Suzanna)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научноисследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России) – CRID and Maxillofacial Surgery.

Кандидат медицинских наук, ведущий научный сотрудник.

E-mail: suzi\_dent@mail.ru

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение (Шаркеев Ю.П.)	10
Глава 1. Биоинертные наноструктурные	
и ультрамелкозернистые металлы для медицины	
(Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Фортуна С.В., Легостаева Е.В.)	24
1.1. Получение и свойства наноструктурных	
и ультрамелкозернистых металлов медицинского назначения	24
1.2. Микроструктура и механические свойства наноструктурных	
и ультрамелкозернистых металлов	29
1.2.1. Микроструктура и механические свойства	
(микротвердость) наноструктурного	
и ультрамелкозернистого титана, полученного методом	
интенсивной пластической деформации	38
1.2.2. Термическая стабильность микроструктуры	
и механических свойств наноструктурного	
и ультрамелкозернистого титана	53
1.2.3. Механические свойства наноструктурного	
и ультрамелкозернистого титана при статическом	
и циклическом нагружении	60
1.2.4. Микроструктура, механические свойства циркония,	
легированного ниобием, после интенсивной пластической	
деформации	67
Литература	77
Глава 2. Биопокрытия на основе биологического	
гидроксиапатита (Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г.,	
Куляшова К.С., Комарова Е.Г., Яковлев В.И., Толкачева Т.В.)	86
2.1. Основные кальцийфосфатные соединения и гидроксиапатит	86
2.2. Методы формирования биопокрытий	90
2.3. Метод микродугового оксидирования для нанесения	
кальцийфосфатных покрытий	94
2.3.1. Основные представления о механизме процесса	
микродугового оксидирования	95

<ul><li>2.3.2. Реализация метода микродугового оксидирования для формирования кальцийфосфатных покрытий на титане</li><li>2.3.3. Основные характеристики электролита на основе</li></ul>	110
биологического гидроксиапатита, режимы микродугового	
оксидирования на установке «MicroArc-3.0»	113
2.3.4. Морфология, микроструктура, фазовый и элементный	
состав микродуговых кальцийфосфатных покрытий	
на основе биологического гидроксиапатита на поверхности	
ультрамелкозернистых титана и цирконии-ниобиевого	120
СПЛАВА	120
2.3.5. Сравнительное исследование физико-механических	
характеристик микродуговых кальциифосфатных покрытии	
на основе опологического гидроксианатита на поверхности	
ультрамелкозернистых титана и цирконии-ниобиевого	120
Сплава	129
2.5.0. Бзаимосвязь физических и мелапических своиств	
микродуговых кальциифосфатных покрытии на основе	134
2.4 Метод детонационно-газового напыления для формирования	154
биопокрытий, солержащих биологический гилроксиапатит	137
2.4.1. Реализация метода детонационно-газового напыления	
в экспериментальной установке «Катунь-М»	137
2.4.2. Морфология, фазовый и элементный состав	
кальцийфосфатных покрытий, полученных методом	
детонационно-газового напыления	149
2.4.3. Физико-механические характеристики	
кальцийфосфатных покрытий, полученных методом	
детонационно-газового напыления	154
Литература	158
Глава 3. Синтез биопокрытий на основе фосфатов кальция	
(Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Гнеденков С.В., Псахье С.Г.,	
Сергиенко В.И., Синебрюхов С.Л., Миронов И.В., Терлеева О.П.,	
Куляшова К.С., Пузь А.В., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С.,	
Завидная А.Г., Слонова А.И.)	167
3.1. Синтез гидроксиапатита	167
3.1.1. Методы синтеза гидроксиапатита	167
3.1.2. Получение и свойства гидроксиапатита	172

Глава 4. Электрохимическая, трибологическая и биологическая	
деградация биокомпозита на основе ультрамелкозернистых	
металлов и кальцийфосфатных покрытий	
(Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Лямина Г.В., Хлусов И.А.,	
Сергиенко В.И., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С.,	
Куляшова К.С., Комарова Е.Г.)	245
4.1. Коррозионное поведение титана и циркония	
в различных средах	245
4.1.1. Влияние структурного состояния титана и циркония	
на коррозионное поведение в различных средах	245
4.1.2. Влияние структурного состояния титана	
на электрохимическое поведение в физиологических	
солевых растворах	256
4.2. Коррозионное поведение кальцийфосфатных покрытий	
на основе биологического гидроксиапатита в различных	
средах	264
4.3. Электрохимическое поведение кальцийфосфатных	
покрытий на основе синтезированного гидроксиапатита	274
4.4. Биодеградация кальцийфосфатных покрытий	
при растворении в модельной биологической жидкости	
(in vitro)	282
4.5. Биодеградация кальцийфосфатных покрытий в условиях	
биомеханических нагрузок, имитирующих трение	• • -
при подкожной имплантации мышам ( <i>in vivo</i> )	287
4.6. Биодеградация кальцийфосфатных покрытий в условиях	
трибонагружения с материалами, имитирующими костную	204
ткань ( <i>ex vivo</i> )	294
4. /. Взаимосвязь физико-химических и триоологических	
параметров, определяющих поведение оиокомпозита на основе	
ультрамелкозернистого титана и кальциифосфатного покрытия	201
в условиях растворения и триоонагружения	301
Литература	307
Глава 5. Моделирование физико-механических процессов,	
контролирующих рост покрытий и их растворение	
в биологической жидкости (Князева А.Г., Назаренко Н.Н.)	312
5.1. Физико-химические явления, сопровождающие рост	
покрытий в условиях микродугового оксидирования	312
5.2. Кинетическая модель роста покрытия	317

5.3. Причины возникновения напряжений в растущем покрытии	
и их оценка на основе кинетической модели	321
5.3.1. Механические напряжения в растущем покрытии	. 321
5.3.2. Задача о механическом равновесии образца	
с покрытием	. 322
5.3.3. Линамика изменения средних напряжений	
в растушем покрытии	326
5.4. Молель роста покрытия с полвижной границей	
разлела фаз	331
5.4.1. Залачи с полвижными границами	331
542 Молель роста покрытия в условиях	
микролугового оксилирования	332
5 4 3 Распределение механических напряжений	
в окрестности границы раздела «подложка –	
растушее покрытие»	335
5.5 Разложение частии природного фосфата в растворе	550
электролита	340
5.5.1. Молель раздожения частицы природного фосфата	510
в электромагнитном поле	341
5 5 2 Механические напряжения в частише	347
5.5.3. Исспедование массообменных процессов	
межлу частицей разлагающейся в электромагнитном поле	
и окружающей её жилкостью	352
5.6. Растворение калыший фосфатных образиов и покрытий	552
в биологических жилкостях	360
5.6.1. Процессы растворения в природных и технических	200
системах	360
5 6 2 Растворение многослойного покрытия	363
5.6.3. Растворение пластины	375
5.6.4 Механические напряжения в сферолитах в процессе	515
растворения калыний фосфатных образнов	380
Литература	388
Jinteput ypu	. 500
Глава 6. Исследование механических свойств	
кальцийфосфатных покрытий (Псахье С.Г., Смолин А.Ю.,	
Коноваленко И.С.)	393
6.1. Методика моделирования граничной области	
кость – покрытие – имплантат (эндопротез)	393

# Содержание

6.2. Оценка механических свойств покрытий с различным	
распределением кальция по глубине	403
6.3. Моделирование покрытий с учетом	
их пористого строения	408
6.3.1. Структурные элементы покрытия с порами	
одного размера	409
6.3.2. Структурные элементы покрытия с порами,	
отличающимися в 2–5 раз (соизмеримые по размеру)	426
Литература	439
Глава 7. Сравнительные биомедицинские аспекты	
различных типов покрытий на металлической подложке	
(Хлусов И.А., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Зайцев К.В.,	
Хлусова М.Ю., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л.,	
Миронов И.В., Терлеева О.П., Яковлев В.И.)	443
7.1. Биологические испытания in vivo (тест эктопического	
костеобразования, «биореактор in vivo»)	443
7.2. Биологические испытания in vitro (клеточно-молекулярные	
реакции на тестируемые экспериментальные образцы	
имплантатов)	460
7.3. Цитокиновые и метаболические реакции на тестируемые	. – .
экспериментальные образцы имплантатов	478
7.4. Сравнительный анализ влияния кальцийфосфатных	
покрытий на подложках титана и циркония	
на их биологические свойства	482
Литература	497
Глава 8. Биокомпозиты на основе ультрамелкозернистого	
титана и кальцийфосфатных покрытий	
в медицинской практике	
(Шаркеев Ю.П., Белявская О.А., Поленичкин В.К., Куляшова К.С.,	
Фортуна С.В., Кулаков А.А., Гветадзе Р.Ш., Хамраев Т.К.,	
Абрамян С.В.)	504
8.1. Внутрикостные винтовые дентальные имплантаты,	
морфология поверхности, биопокрытия	504
8.2. Морфологические особенности имплантатов	
из ультрамелкозернистого титана без покрытия и	
с кальцийфосфатным покрытием	527

8.3. Изготовление имплантатов из ультрамелкозернистого	
титана без покрытия и с кальцийфосфатным покрытием 53	33
8.4. Анализ потребности в России в стоматологической	
помощи с использованием дентальных имплантатов 53	36
8.5. Комплект дентальных имплантатов	
из ультрамелкозернистого титана с инструментами	
и принадлежностями 53	39
8.6. Внутрикостные дентальные имплантаты	
из ультрамелкозернистого титана без покрытия	
и кальцийфосфатным покрытием	
в стоматологической практике 54	45
Литература	59
Заключение (Шаркеев Ю.П.) 56	55
Список сокращений	74
Сведения об авторах	76

# CONTENTS

Preface	5
Introduction (Sharkeev Yu.P.)	10
<b>Chapter 1. Bioinert nanostructured and ultrafine-grained metals for</b> <b>medical application</b> ( <i>Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Fortuna S.V.</i> )	
Legostaeva E.V.)	24
1.1. Production and properties of nanostructured	
and ultrafine-grained metals for medical application	24
1.2. Microstructure and mechanical properties of nanostructured	
and ultrafine-grained metals	29
1.2.1. Microstructure and mechanical properties (microhardness) of nanostructured and ultrafine-grained titanium produced	
by the severe plastic deformation method 1.2.2. Thermal stability of microstructure and of mechanical	38
properties of nanostructured and ultrafine-grained titanium 1.2.3. Mechanical properties of nanostructured	53
and ultrafine-grained titanium in static and cyclic loading 1.2.4. Microstructure and mechanical properties	60
of zirconium alloyed with niobium after severe plastic	67
References	77
Chapter 2. Biocoatings based on biological hydroxyapatite	
(Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Psakhie S.G., Kulyashova K.S.,	
Komarova E.G., Yakovlev V.I., Tolkacheva T.V.)	86
2.1. Basic calcium-phosphate compounds and hydroxyapatite	86
2.2. Methods of biocoating formation	90
2.3. Micro-arc oxidation method for applying	
calcium-phosphate coatings	94
2.3.1. Overview of the micro-arc oxidation process	95
2.3.2. Implementation of micro-arc oxidation method	
for the formation of calcium-phosphate coatings on titanium 2.3.3. Main characteristics of biological hydroxyapatite-based	110
electrolyte, modes of micro-arc oxidation on the «MicroArc-3.0»	
device	113

# Biocomposites on a base of calcium-phosphate coatings

2.3.4. The morphology, microstructure, phase and elemental	
composition of micro-arc calcium-phosphate coatings	
on the basis of biological hydroxyapatite on the surface	
of ultrafine-grained titanium and zirconium-niobium alloy	120
2.3.5. Comparative study of the physical and mechanical	
characteristics of micro-arc calcium-phosphate coatings	
on the basis of biological hydroxyapatite on the surface	
of ultrafine-grained titanium and zirconium-niobium alloy	. 129
2.3.6. The interrelation of physical and mechanical properties	
micro-arc calcium-phosphate coatings based on biological	
hydroxyapatite	. 134
2.4. Detonation-gas spraying method for forming biocoatings	
containing biological hydroxyapatite	. 137
2.4.1. Implementation of the detonation-gas spraying method	
in the "Katun-M" test installation	. 137
2.4.2. Morphology, phase and elemental composition	
of calcium-phosphate coatings obtained by detonation-gas	
spraying method	. 149
2.4.3. Physical and mechanical properties of calcium-phosphate	
coatings obtained by detonation-gas spraying method	. 154
References	. 158

# Chapter 3. Synthesis of calcium phosphate-based biocoatings

(Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Gnedenkov S.V., Psakhie S.G.,	
Sergienko V.I., Sinebryukhov S.L., Mironov I.V., Terleeva O.P.,	
Kulyashova K.S., Puz' A.V., Khrisanfova O.A., Egorkin V.S.,	
Zavidnaya A.G., Slonova A.I.)	167
3.1. Synthesis of hydroxyapatite	167
3.1.1. Synthesis methods of hydroxyapatite	167
3.1.2. Production and properties of hydroxyapatite	172
3.2. Micro-arc calcium-phosphate coatings based	
on the synthesized hydroxyapatite	179
3.2.1. Morphology and phase composition of micro-arc	
calcium-phosphate coatings based on synthesized	
hydroxyapatite on the surface of ultrafine-grained titanium	
and zirconium-niobium alloy	179

# Contents

3.2.2. Comparative study of the physical and mechanical	
characteristics of micro-arc calcium-phosphate coatings based	
on synthesized hydroxyanatite on the surface	
of ultrafine-grained titanium and zirconium-niobium alloy	184
3.3 Microplasma oxidation method for applying calcium-phosphate	101
s.s. Microphasma oxidation method for apprying calcium compounds	199
3.3.1. Main characteristics of electrolyte based on true solutions	100
containing soluble complex calcium compounds and modes	
of mioronlagma avidation	190
2.3.2. Structure and physical and mechanical properties	109
of microplagma coloium phagnhata acatings in alastralita haad	
or finiciopiasina calcium-phosphate coatings in electroryte based	106
2.4. Mathad of plasma algorithming complex calcium compounds	190
5.4. Method of plasma electrolytic oxidation to form blocoatings	211
2.4.1 Easternes of classical activities and hydroxyapatite	211
3.4.1. Features of plasma electrolytic oxidation method	212
when producing oxide layers on metals and alloys	212
3.4.2. Main characteristics of citrate-containing	
and acetate-containing electrolytes and modes	220
of plasma electrolytic oxidation	220
3.4.3. Structure and physical and mechanical properties	
of plasma electrolytic calcium-phosphate coatings obtained	
in acetate-containing and citrate-containing electrolytes	225
References	233
Chapter 4. Electrochemical, tribological properties and biological	
degradation of biocomposites based on ultrafine-grained metals	
and calcium-phosphate coatings (Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P.,	
Lyamina G.V., Khlusov I.A., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V.,	
Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Kulyashova K.S., Komarova E.G.)	245
4.1. Corrosion behavior of titanium and zirconium in different	
environments	245
4.1.1. Effect of the structural state of titanium and zirconium	
on the corrosion behavior in different environments	245
4.1.2. Effect of the structural state of titanium	
on the electrochemical behavior in physiological salt solutions	256
4.2. Corrosion behavior of calcium-phosphate coatings based	
on the biological hydroxyapatite in various environments	264

# Biocomposites on a base of calcium-phosphate coatings

4.3. Electrochemical behavior of calcium-phosphate coatings	
based on synthesized hydroxyapatite	274
4.4. Biodegradation of calcium-phosphate coatings	
in a simulated biological fluid ( <i>in vitro</i> )	. 282
4.5. Biodegradation of calcium-phosphate coatings under	
biomechanical loads simulating friction during subcutaneous	
implantation in mouse ( <i>in vivo</i> )	287
4.6 Biodegradation of calcium phosphate coatings under	. 207
triboloading with materials imitating bone tissue (er vivo)	294
4.7 The correlation of physical chemical and tribological	/ .
parameters that determine the behavior of biocomposite based	
on ultrafine-grained titanium and calcium-phosphate coating	
under dissolution and triboloading	301
References	307
	507
Chapter 5. Modeling of physical and mechanical processes	
controlling the growth of coatings and their dissolution	
in a biological fluid (Knyazeva A.G., Nazarenko N.N.)	. 312
5.1. Physical and chemical phenomena accompanying the growth	
of coatings under micro-arc oxidation	. 312
5.2. Kinetic model of coating growth	. 317
5.3. Causes of stress in the growing coating and their evaluation	
based on a kinetic model	. 321
5.3.1. Mechanical stresses in the growing coating	. 321
5.3.2. The problem of mechanical balance of a coated	
sample	. 322
5.3.3. Dynamic pattern of average stress in the growing coating	. 326
5.4. Growth model of a coating with a moving boundary interface	331
5.4.1. Problems with moving boundaries	331
5.4.2. Growth pattern of the coating under micro-arc oxidation	332
5.4.3. Stress distribution in the vicinity of the interface	
"substrate – growing coating"	. 335
5.5. Decomposition of natural phosphate particles	
in electrolyte solution	. 340
5.5.1. Decomposition model of natural phosphate particle	
in EM field	. 341
5.5.2. Mechanical stresses in the particle	. 347
5.5.3. Study of mass transfer processes between the particle	
decaying in electromagnetic field and its surrounding fluid	. 352

#### Contents

5.6. Dissolution of calcium-phosphate samples and coatings	
in biological fluids	360
5.6.1. Dissolution processes in natural and technical systems	360
5.6.2. Dissolution of the multilayer coating	363
5.6.3. Dissolution of a plate	375
5.6.4. Mechanical stresses in the spherulites during dissolution	
of calcium phosphate samples	380
References	388
Chapter 6. Study of mechanical properties	
of calcium-phosphate coatings ( <i>Psakhie S.G., Smolin A.Yu.,</i>	202
Konovalenko I.S.)	393
6.1. Methods of modeling a boundary region bone-coating-implant	202
(endoprosthesis)	393
6.2. Evaluation of mechanical properties of coatings	40.2
with various calcium depth distribution	403
6.3. Simulation of coatings with regard to their porous structure	408
6.3.1. Structural elements of the coating with one-sized pores	409
6.3.2. Structural elements of the coating with pores differing	10 (
by 2-5 times (comparable in size)	426
References	439
Chapter 7. Comparative biomedical aspects of different types	
of coatings on a metal substrate (Khlusov I.A., Legostaeva E.V.,	
Sharkeev Yu.P., Zaitsev K.V., Khlusova M.Yu., Sergienko V.I.,	
Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mironov I.V., Terleeva O.P.,	
Yakovlev V.I.)	443
7.1. Biological tests in vivo (test of ectopic osteogenesis,	
"bioreactor in vivo")	443
7.2. Biological tests in vitro (cell-molecular reactions	
to tested experimental implant samples)	460
7.3. Cytokine and metabolic responses to the tested experimental	
implant samples	478
7.4. Comparative analysis of the effect of calcium-phosphate	
coatings on titanium and zirconium substrates	
on their biological properties	482
References	497

# Biocomposites on a base of calcium-phosphate coatings

Chapter 8. Biocomposites based on ultrafine-grained titanium	
and calcium-phosphate coatings in medical practice	
(Sharkeev Yu.P., Belyavskaya O.A., Polenichkin V.K.,	
Kulyashova K.S., Fortuna S.V., Kulakov A.A., Gvetadze R.S.,	
Khamraev T.K., Abramian S.V.)	504
8.1. Intraosseous screw dental implants, surface morphology,	
biocoatings	504
8.2. Morphological features of the implants made of uncoated	
ultrafine-grained titanium and coated	
with calcium phosphate	527
8.3. Production of uncoated ultrafine-grained titanium implants	
and coated with calcium phosphate	533
8.4. Analysis of the needs in the dental care with dental implants	
in Russia	536
8.5. Set of dental implants made of ultrafine-grained titanium	
with tools and accessories	539
8.6. Intraosseous dental implants made of uncoated	
ultrafine-grained titanium and with calcium-phosphate coating	
in dental practice	545
References	559
Conclusion (Sharkeev Yu.P.)	565
List of acronyms	574
Information on authors	576

#### Научное издание

Авторы:

Ю.П. Шаркеев, С.Г. Псахье, Е.В. Легостаева, А.Г. Князева, А.Ю. Смолин, А.Ю. Ерошенко, И.С. Коноваленко, Н.Н. Назаренко, О.А. Белявская,
К.С. Куляшова, Е.Г. Комарова, Т.В. Толкачева, И.А. Хлусов, К.В. Зайцев, М.Ю. Хлусова, В.К. Поленичкин, В.И. Сергиенко, С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, А.В. Пузь, О.А. Хрисанфова, В.С. Егоркин, А.Г. Завидная, О.П. Терлеева, И.В. Миронов, А.И. Слонова, Г.В. Лямина, С.В. Фортуна, В.И. Яковлев, А.А. Кулаков, Р.Ш. Гветадзе, Т.К. Хамраев, С.В. Абрамян

#### БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНОСТРУКТУРНЫХ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БИОИНЕРТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИХ БИОСОВМЕСТИМОСТЬ И БИОДЕГРАДАЦИЯ

Издание вышло в свет в соответствии с «Тематическим планом выпуска изданий СО РАН на 2014 год» (№ 10; раздел «Работы физико-математического содержания»)

> Редакторы: Ю.П. Готфрид, К.В. Полькина Компьютерная верстка А.И. Лелоюр Дизайн обложки Л.Д. Кривцова

Подписано к печати 24.07.2014 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Гарнитура Times. Усл. печ. л. 34,6. Тираж 600 экз. Заказ № 390.

Отпечатано на оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 Тел. 8+(382-2)–53-15-28



#### Scientific publication

Authors:

Yu.P. Sharkeev, S.G. Psakhie, E.V. Legostaeva, A.G. Knyazeva, A.Yu. Smolin, A.Yu. Eroshenko, I.S. Konovalenko, N.N. Nazarenko, O.A. Belyavskaya,
K.S. Kulyashova, E.G. Komarova, T.V. Tolkacheva, I.A. Khlusov, K.V. Zaitsev, M.Yu. Khlusova, V.K. Polenichkin, V.I. Sergienko, S.V. Gnedenkov,
S.L. Sinebryukhov, A.V. Puz', O.A. Khrisanfova, V.S. Egorkin, A.G. Zavidnaya, O.P. Terleeva, I.V. Mironov, A.I. Slonova, G.V. Lyamina, S.V. Fortuna,
V.I. Yakovlev, A.A. Kulakov, R.S. Gvetadze, T.K. Khamraev, S.V. Abramian.

#### BIOCOMPOSITES BASED ON CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS, NANOSTRUCTURED AND ULTRAFINE-GRAINED BIOINERT METALS, THEIR BIOCOMPATIBILITY AND BIODEGRADATION

Editors: Yu.P. Gotfried, K.V. Polkina Desktop publishing A.I. Leloyur Cover design L.D. Krivtsova

Passed for printing 24.07.2014. Format 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Offset Paper. Headset Times. Conventional printed sheets 34,6. Number of copies 600. Order № 390.

> Printed in the Publishing House of Tomsk State University 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36 Tel. 8 + (382-2)-53-15-28

