

УДК 621.785; 615.477

ПРОЦЕССЫ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Родионов И.В., Пошивалова Е.Ю., Фомин А.А., Кошуро В.А.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Саратов, e-mail: syusyukinae82@mail.ru

Исследованы свойства и структура тонкопленочных металлооксидных покрытий, созданных на медицинских имплантатах из нержавеющей стали 12Х18Н9Т и титанового сплава VT16 способами газотермического оксидирования в воздушной среде и атмосфере водяного пара. Проведены испытания *in vivo*, в результате которых было установлено, что микропористые и морфологически гетерогенные термооксидные покрытия способствуют эффективному интеграционному взаимодействию имплантатов с костной тканью. Установлено, что оксидные биосовместимые покрытия, создаваемые на имплантатах различными методами оксидирования, защищают металлическую основу от коррозионного воздействия сред организма (кровь, лимфа, тканевая жидкость) благодаря электрохимическому защитному действию, существенно понижая склонность имплантатов к коррозии. Обоснована целесообразность термического модифицирования поверхности стальных и титановых имплантатов в различных реакционных окислительных средах (воздухе и перегретом водяном паре) для получения тонкопленочных оксидных структур с качествами биологической совместимости и способностью срастания с костной тканью.

Ключевые слова: имплантаты, нержавеющая сталь, титановый сплав, микропористые тонкопленочные оксидные покрытия, газотермическое оксидирование

THE PROCESS OF THERMAL OXIDATION IN THIN-FILM TECHNOLOGY USED IN THE SURFACE MODIFICATION OF METAL MEDICAL IMPLANTS

Rodionov I.V., Poshivalova E.Y., Fomin A.A., Koshuro V.A.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: syusyukinae82@mail.ru

The properties and structure of thin-film metal oxide coatings created on medical implants made of stainless steel 12Cr18Ni9Ti and titanium alloy VT16 means of thermal oxidation in air and atmospheric water vapor. Tested *in vivo*, in which it was found that microporous and morphologically heterogeneous thermo-oxidation coatings contribute to effective integration is the interaction implant with the bone tissue. It is established that the oxide biocompatible coating created on implants of different methods of oxidation, protects the metal base from corrosion environments of an organism (blood, lymph, interstitial fluid) due to electrochemical protective effect, significantly reducing the tendency of the implant to corrosion. The expediency of thermal surface modification steel and titanium implants in different reaction oxidizing environments (air and superheated water vapor) to obtain a thin film oxide structures with qualities of biocompatibility and the ability to grow bone tissue.

Keywords: implants, stainless steel, titanium alloy, microporous oxide coatings, gasthermal oxidation

В современной травматологии и ортопедии широко применяются стержневые имплантаты (остеофиксаторы), выполняемые из биоинертных металлических материалов (нержавеющей стали, титана и сплавов на его основе) и входящие в конструктивный состав аппаратов внешнего чрескостного остеосинтеза. Данные имплантаты функционируют в костных структурах и взаимодействуют с различными биологическими жидкостями организма. Поэтому они должны обладать целым набором физико-химических и механических характеристик для эффективного приживания и выполнения своих медицинских функций. Указанные характеристики обеспечиваются в основном, благодаря специальным биосовместимым покрытиям, наносимым на поверхность имплантатов различными методами. Материалами таких

покрытий часто являются кальцийфосфатные соединения, углерод, биостекло и др. Наряду с широко применяемыми материалами в качестве покрытий медицинского назначения могут использоваться и собственные оксиды ряда металлов, обладающие высокой биоинертностью и создаваемые путем процессов оксидирования [1–5].

Авторами установлено, что оксидные биосовместимые покрытия, создаваемые на имплантатах различными методами оксидирования, защищают металлическую основу от коррозионного воздействия сред организма (кровь, лимфа, тканевая жидкость) благодаря электрохимическому защитному действию, существенно понижая склонность имплантатов к коррозии. Коррозионноустойчивые имплантаты не вызывают длительных аллергических реакций организма,

а также не оказывают токсикологического действия на окружающие биоструктуры, что относится к основным показателям биосовместимости имплантационных изделий. Данные свойства характеризуют инертность системы «имплантат – оксидное покрытие» к коррозионно-электрохимическому воздействию биожидкостей и во многом определяют продолжительность стабильного функционирования как ортопедических, так и стоматологических имплантатов.

Высокая прочность закрепления термооксидированных имплантатов в кости может обеспечиваться за счет создания тонкослойных оксидных покрытий со способностью эффективного физико-механического сцепления с прилегающей костью. Такая способность обусловлена наличием у металлооксидных покрытий системы элементов поверхности, характеризующейся выраженной шероховатостью и морфологической гетерогенностью. Структурно-гетерогенная, микропористая поверхность покрытий обеспечивает лучший контактный рост кости с более интенсивным протеканием тканевых реакций в сравнении с поверхностью, имеющей гладкий, однородный микрорельеф. Поэтому развитая оксидированная поверхность способствует, во-первых, активному прорастанию костных клеточных структур в поры и углублению оксидного слоя с протеканием процесса остеоинтеграции имплантатов, во-вторых – направленной регенерации кости и ускоренному остеогенезу.

Наиболее распространенным, малозатратным и эффективным методом оксидирования металлов и их сплавов является газотермическое оксидирование, позволяющее получать биосовместимое покрытие на различных металлических материалах имплантационного назначения путем модифицирования поверхности металлооксидными соединениями, образующими тонкослойные поликристаллические структуры с высокой морфологической гетерогенностью. Основными видами газотермического оксидирования (модифицирования) являются воздушно-термическое и паротермическое оксидирование.

Поэтому целью работы являлось исследование возможности создания на металлических имплантатах микропористых воздушно-термических и паротермических оксидных покрытий, способных срастаться с костной тканью.

Материалы и методы исследования

Образцами являлись имплантаты в виде винтовых стержней для чрескостного остеосинтеза длиной 35 мм и диаметром 3 мм, изготовленные путем токарной обработки прутков из нержавеющей стали 12Х18Н9Т (ГОСТ 5632-72) и титанового сплава ВТ16

(ГОСТ 19807-74). Подготовка поверхности образцов проходила в несколько этапов [3].

Газотермическая обработка проводилась с использованием двух способов: воздушно-термического и паротермического оксидирования.

Воздушно-термическое оксидирование проводилось для стальных образцов и осуществлялось в лабораторной трубчатой электропечи сопротивления со свободным доступом воздуха в ее рабочий объем. При воздушно-термическом оксидировании применялись температуры обработки 400 и 500 °С с продолжительностью 0,5 ч при каждой температуре. Образование покрытия происходило за счет взаимодействия стальной основы с кислородом воздуха при определенной температуре в печи.

Паротермическое оксидирование проводилось для титановых образцов в камерной электропечи экспериментальной нагревательной установки при температурах 550 и 650 °С и выдержке 2 ч в атмосфере перегретого водяного пара. Паровая реакционная среда подавалась в камеру печи установкой под давлением 1,2–1,3 атм, которое поддерживалось на протяжении всей продолжительности оксидирования. Получение термооксидных покрытий происходило в условиях взаимодействия поверхности титановых образцов с реакционными компонентами парогазовой среды, в результате чего формировались поверхностные металлооксидные системы определенной толщины и структуры.

К числу наиболее важных характеристик исследуемых термооксидных покрытий относились фазовый состав, толщина, шероховатость поверхности, пористость и морфология.

Определение фазового состава покрытий проводилось методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-4, снабженного рентгеновской трубкой с медным анодом, в CuK_α -излучении при сканировании брэгговского угла со скоростью 2 град./мин. Идентификация фаз на получаемых дифрактограммах осуществлялась с помощью данных картотек ASTM и JCPDS (1985 г.).

Толщина получаемых покрытий определялась с помощью цифрового толщиномера типа ТТ230.

Шероховатость поверхности формируемых покрытий исследовалась профилометрическим методом измерения параметров микронеровностей R_a , R_{max} , S_m с применением микропроцессорного профилографа-профилометра «Калибр-117071».

Морфологические характеристики термомодифицированной поверхности изучались методом бесконтактного определения размерных параметров выступающих частиц и имеющихся углублений, включая поры. Для таких измерений и обработки их результатов использовался анализатор изображений микроструктур АГПМ-6М с микроскопом «Биолам» и цифровой камерой Sony, а также специальная компьютерная программа, объединенные в эффективный оптико-компьютерный комплекс, позволяющий бесконтактным методом определять размерные параметры морфологии получаемых термооксидных покрытий. Структура поверхности покрытий исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии.

Для выполнения экспериментально-клинических испытаний термооксидированных стальных и титановых образцов использовались лабораторные животные (кролики породы «серый великан»), которым в большеберцовые кости на 50 суток устанавливались имплантаты.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании характеристик оксидированных поверхностей стальных и титановых образцов было установлено, что покрытия на стали 12X18H9T, полученные способом воздушно-термического модифицирования, имеют в основном четырехфазную структуру, включающую интерметаллид FeNi, Fe, оксиды Ti_2O_3 и Fe_2O_3 . Оксиды Cr и Ni присутствовали в покрытиях в весьма малых, «следовых» количествах, что, вероятнее всего, связано с высокой жаростойкостью этих элементов, а также трудностью идентификации некоторых слабоинтенсивных дифракционных линий при рентгенофазовом анализе. Покрытия на титановом сплаве BT16, созданные паротермическим модифицированием, характеризовались фазовым составом, включающим в основном нестехиометрический диоксид TiO_2 с наличием весьма малого содержания низших оксидов Ti_2O_3 и Ti_3O_5 .

Толщина оксидных слоев составляла следующие значения: на стали 12X18H9T после воздушно-термического оксидирования при $400^\circ C$ в течение $0,5 \text{ ч} - h = 2,7 \text{ мкм}$, при $500^\circ C$ в течение $0,5 \text{ ч} - h = 3,7 \text{ мкм}$; на титановом сплаве BT16 после паротермического оксидирования при $550^\circ C$ в течение $2 \text{ ч} - h = 3,5 \text{ мкм}$, при $650^\circ C$ в течение $2 \text{ ч} - h = 4,7 \text{ мкм}$.

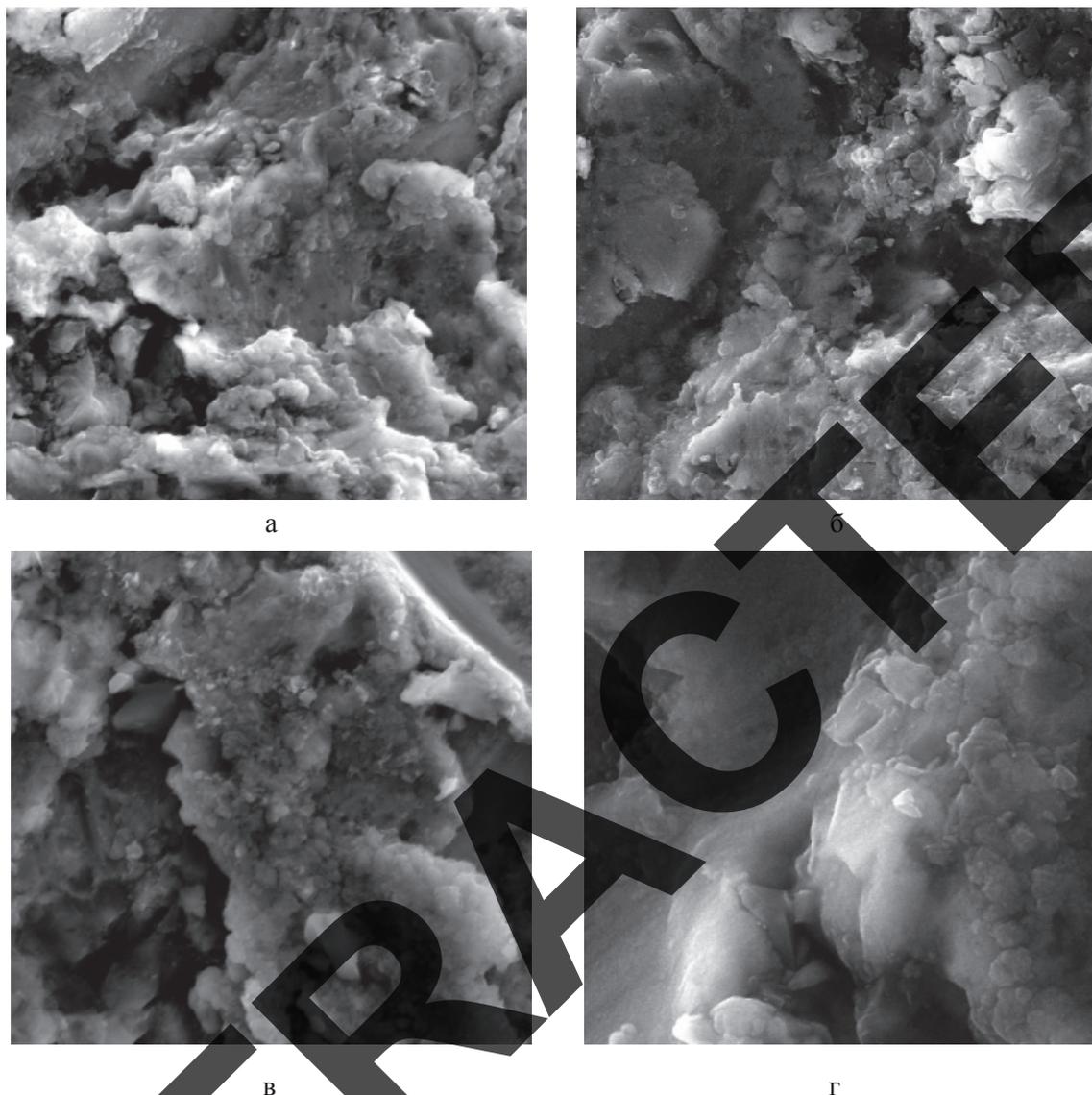
При профилометрическом исследовании и оптико-микроскопическом анализе установлено, что рельеф и морфологическая структура поверхности пленочных поликристаллических покрытий стальных и титановых образцов носят геометрически развитый характер, что является следствием формирования термических металлооксидных слоев на предварительно пескоструйно обработанных металлических поверхностях, имеющих исходную выраженную микрошероховатость. Установлено, что такая структура термомодифицированных поверхностей (рисунок) является благоприятной для проникновения костных клеток в микронеровности, образованные частицами оксидов, и может обеспечить эффективное взаимодействие медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью.

Так, величина суммарной открытой пористости у воздушно-термических оксидных покрытий на стальных образцах достигала 34% при наибольшей температуре обработки, у паротермических покрытий на титановых образцах она составляла 60% при максимальном выбранном значении температуры оксидирования (таблица). При этом шероховатость термооксидированной поверхности нержавеющей стали 12X18H9T характеризовалась несколькими меньшими значениями параметров микронеровностей в сравнении с термооксидированной поверхностью титанового сплава

BT16, что связано с разнотолщинностью покрытий, получаемых различными способами оксидирования (таблица). При больших значениях толщины металлооксидов, получаемых при повышенных температурах и продолжительности термического модифицирования, в покрытиях возникают значительные внутренние напряжения, из-за которых происходит микрорастрескивание оксидных слоев и, как следствие, повышение степени шероховатости и морфологической гетерогенности поверхности. Данное явление образования микротрещиноватой и открытопористой структуры термооксидных покрытий является благоприятным для эффективного физико-механического взаимодействия поверхности оксидированных медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью и обеспечивает интеграционный тип связи в биотехнической системе «имплантат с оксидным покрытием – кость».

Путем проведения испытаний *in vivo* на лабораторных животных (кроликах) установлено, что стержневые титановые и стальные имплантаты без термического оксидного покрытия (контрольная группа образцов) не проявили способность к интеграционному взаимодействию с костной тканью по истечении 50 суток клинического испытания. На поверхности таких имплантатов отсутствовал костный регенерат, не происходило прочное соединение кости с металлической поверхностью стержней без открытопористого шероховатого покрытия. Имплантаты контрольной группы характеризовались низкой прочностью закрепления в костной ткани, с течением времени подвергались расшатыванию с проявлением воспаления окружающих тканей.

Термооксидные покрытия с микропористой структурой, сформированные на стальных и титановых образцах различными способами оксидирования, обеспечили в различной степени выраженную интеграцию поверхности имплантатов с костной тканью. При использовании стальных имплантатов с воздушно-термическим оксидным покрытием, полученным при $t = 400^\circ C$ и $\tau = 0,5 \text{ ч}$, наблюдалось некоторое физико-механическое взаимодействие имплантатов с костью, о чем свидетельствуют взаимосвязанные с покрытием костные фрагменты, выявленные на поверхности имплантатов после их удаления из организма лабораторных животных. Стальные имплантаты с воздушно-термическим оксидным покрытием, созданным при повышенной температуре обработки, составляющей $t = 500^\circ C$, проявили более высокую остеоинтеграционную способность, в результате которой на поверхности образцов формировалось увеличенное количество новообразованной костной ткани, прочно связанной с покрытием.



Структура тонкопленочных поликристаллических оксидных покрытий, полученных на стальных (12Х18Н9Т) и титановых (BT16) образцах различными способами газотермического оксидирования (x2000):

а – воздушно-термическое оксидирование стальных образцов при $t = 400^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч;

б – воздушно-термическое оксидирование стальных образцов при $t = 500^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч;

в – паротермическое оксидирование титановых образцов при $t = 550^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ ч;

г – паротермическое оксидирование титановых образцов при $t = 650^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ ч

Характеристики покрытий имплантатов,
полученных различными способами газотермического оксидирования

Способ оксидирования	Материал имплантатов	Режимы обработки			Характеристики покрытий							
		$P_{\text{средн}}^?$ атм	t , °C	τ , ч	фазовый состав	толщина, мкм	пористость, %	размер пор, мкм	размер частиц, мкм	Шероховатость, мкм		
										R_a	R_{max}	S_m
Воздушно-термическое	сталь 12Х18Н9Т	норм.	400–500	0,5	Fe, Fe ₂ O ₃ , FeNi, Ti ₂ O ₃	2,7–3,7	29–34	28–30	15–20	1,1–1,4	5,6–5,8	~8
Паротермическое	титановый сплав BT16	1,2–1,3	550–650	2	TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅	3,5–4,7	35–60	35–40	18–25	1,2–1,6	5,4–6,3	10–18

Титановые имплантаты с паротермическими оксидными покрытиями вследствие их повышенной степени шероховатости и открытой пористости способствовали присоединению к поверхности значительного объема костного регенерата, что свидетельствует о протекании на такой термомодифицированной поверхности интенсивного костеобразования и о выраженной остеоинтеграционной способности применяемых оксидных покрытий. Таким образом, наилучшую способность к интеграционному взаимодействию с костью проявили тонкопленочные покрытия стержневых титановых имплантатов, полученные способом паротермического оксидирования при температурах 550 и 650 °С с продолжительностью 2 ч.

Выводы

1. Экспериментальными исследованиями свойств газотермических металл-оксидных покрытий, полученных на медицинских имплантатах из нержавеющей стали 12Х18Н9Т и титанового сплава ВТ16, доказана возможность создания биосовместимых остеоинтегрируемых поверхностей с выраженной микропористой структурой.

2. Испытаниями *in vivo* установлено, что воздушно-термические оксидные покрытия, полученные на имплантатах из нержавеющей стали 12Х18Н9Т при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с $\tau = 0,5$ ч, и паротермические оксидные покрытия, сформированные на имплантатах из титанового сплава ВТ16 при $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ с $\tau = 2$ ч, способствуют успешному приживлению медико-технических изделий в организме с высокоэффективным взаимодействием оксидированных морфологически гетерогенных поверхностей с костной тканью.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ (проект № 1189), а также при поддержке Грантов Президента РФ № МД-3156.2015.8 и РФФИ «а» № 13-03-00248.

Список литературы

1. Fomin A.A., Rodionov I.V., Fomina M.A., Petrova N.V. Induction Heat Treatment and Technique of Nano-Bioceramic Coatings Production on Titanium / Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies. Institute of Solid State Physics, University of Latvia (September 29-October 2 2014). Riga. [F-49]. pp. 314.

2. Fomin A.A., Fomina M.A., Steinhauer A.B., Petrova N.V., Poshivalova E.Yu., Rodionov I.V. Induction Heat Treatment Device and Technique of Bioceramic Coatings Production on Titanium Implants / 55th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTU/CON), (October 14 2014). – Riga, Latvia, 2014. – P. 111–115.

3. Rodionov I.V. Microstructure of Biocompatible Steam-Heat Oxide Coatings on Titanium Implants // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2014. – Vol. 55, – Nos. 11–12. – P. 599–602.

4. Fomin A.A., Steinhauer A.B., Rodionov I.V., Fomina M.A., Zakharevich A.M., Skaptsov A.A., Gribov A.N., and Karsakova Ya.D. Properties of Titanium Dioxide Coatings Produced by Induction-Thermal Oxidation of VT1-00 Alloy // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35, № 1. – P. 32–39.

5. Rodionov I.V. Application of the Air-Thermal Oxidation Technology for Producing Biocompatible Oxide Coatings on Periosteal Osteofixation Devices from Stainless Steel // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2013. – Vol. 4, № 2. – P. 119–126.

References

1. Fomin A.A., Rodionov I.V., Fomina M.A., Petrova N.V. Induction Heat Treatment and Technique of Nano-Bioceramic Coatings Production on Titanium / Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies. Institute of Solid State Physics, University of Latvia (September 29-October 2 2014). Riga. [F-49]. pp. 314.

2. Fomin A.A., Fomina M.A., Steinhauer A.B., Petrova N.V., Poshivalova E.Yu., Rodionov I.V. Induction Heat Treatment Device and Technique of Bioceramic Coatings Production on Titanium Implants / 55th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTU/CON), (October 14 2014). Riga, Latvia, 2014. pp. 111–115.

3. Rodionov I.V. Microstructure of Biocompatible Steam-Heat Oxide Coatings on Titanium Implants // *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 55, Nos. 11–12, 2014. pp. 599–602.

4. Fomin A.A., Steinhauer A.B., Rodionov I.V., Fomina M.A., Zakharevich A.M., Skaptsov A.A., Gribov A.N., and Karsakova Ya.D. Properties of Titanium Dioxide Coatings Produced by Induction-Thermal Oxidation of VT1-00 Alloy // *Journal of Friction and Wear*. Vol. 35, no. 1, 2014. pp. 32–39.

5. Rodionov I.V. Application of the Air-Thermal Oxidation Technology for Producing Biocompatible Oxide Coatings on Periosteal Osteofixation Devices from Stainless Steel // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, Vol. 4, no. 2, pp. 119–126.

Рецензенты:

Бекренев Н.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Техническая механика и детали машин», ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов;

Пичхидзе С.Я., д.т.н., профессор кафедры «Биотехнические и медицинские аппараты и системы», ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов.