

9. *Untereker D.F., Bruckenstein S.* A Dissolution Redeposition Mechanism for the Roughening of Platinum Electrodes by Cyclic Potential Programs // *Journal of Electrochemical Society*. 1974. Vol. 121. № 3. PP. 360-362.
10. *Петруй О.А., Щигорев И.Г.* О природе анодно-катодной активации платинового электрода // *Электрохимия*. 1968. Т. 3. С. 370-376.
11. *Koh E.S., Tomas R.* Shoking abdominal trauma: Review of an uncommon disorder of small intestine perfusion // *Australasian radiology*. 2004. Vol. 48. № 1. PP. 71-73.
12. *Shulman G.* Quality of processed blood for autotransfusion // *The Journal of extra-corporeal technology*. 2000. Vol. 32. № 1. PP. 11-19.
13. *Morris P.J., Knechtle S.J.* Kidney transplantation: Principles and practice. – Philadelphia: Elsevier Saunders, 2014. 880 p.
14. *Флетчер Р., Флетчер С., Вагнер Э.* Клиническая эпидемиология. Основы доказательной медицины. – М.: Медиа Сфера, 1998. 346 с.
15. *Khubutiya M.Sh., Evseev A.K., Kolesnikov V.A. et al.* Measurements of Platinum Electrode Potential in Blood and Blood Plasma and Serum // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010. Vol. 46. № 5. PP. 537-541.
16. *Schäbitz W.R., Schade H., Heiland S. et al.* Neuroprotection by hyperbaric oxygenation after experimental focal cerebral ischemia monitored by MRI // *Stroke*. 2004. Vol. 35. № 5. PP. 1175-1179.
17. *Rael L.R., Bar-Or R., Aumann R.M. et al.* Oxidation–reduction potential and paraoxonase–arylesterase activity in trauma patients // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2007. Vol. 361. PP. 561-565.
18. *Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Чжао А.В. и др.* Мониторинг редокс потенциала сыворотки крови для диагностики осложнений при лечении пациентов с трансплантированной печенью // *Трансплантология*. 2012. № 1-2. С. 60-64.
19. *Khubutiya M.Sh., Goldin M.M., Evseev A.K. et al.* Development of Diagnostic Criteria of Rejection Crises in Liver Transplantation by Redox Potential Measurements // *ECS Transaction*. 2011. Vol. 35. № 35. PP. 45-50.

Анатолий Константинович Евсеев,
канд. хим. наук, ведущий инженер,
технопарк «Экохибизнес-2000+»,
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Ольга Аркадьевна Левина,
канд. мед. наук, ст. научный сотрудник,
отделение гипербарической оксигенации,
Сергей Сергеевич Петриков,
д-р мед. наук, профессор, зам. директора,
ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ»,
Алексей Валерьевич Пинчук,
канд. мед. наук, зав. отделением трансплантации
почки и поджелудочной железы,
ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ»,
Борис Иванович Леонов,
д-р техн. наук, профессор, генеральный директор,
ОАО НПО «Экран»,
Негмат Ефремович Беньев,
д-р техн. наук, профессор, директор,
ООО «Национальный научный центр
токсикологической и биологической
безопасности медицинских изделий»,
Ирина Владимировна Горончаровская,
аспирант,
кафедра «Технологии электрохимических процессов»,
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Зинаида Газиковна Марутян,
канд. мед. наук, зав. отделением реанимации
и интенсивной терапии,
ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ»,
Денис Емельянович Лазовский,
зам. генерального директора,
ОАО НПО «Экран»,
Марк Михайлович Гольдин,
д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник,
лаборатория клеточных и физико-химических
медицинских технологий,
ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ»,
г. Москва,
e-mail: markmgold@gmail.com

В.А. Кошуро, М.А. Фомина, И.В. Родионов, А.А. Фомин

Нанопористая структура покрытий, сформированных газотермическим напылением электрокорунда и последующим микродуговым оксидированием на имплантатах из титанового сплава ВТ6

Аннотация

Исследованы покрытия из электрокорунда, рутила и анатаза, сформированные на имплантатах из титанового сплава марки ВТ6. Определены значения пористости в микро- и нанодиапазонах, элементный состав и биологическая совместимость покрытий, полученных газотермическим напылением оксида алюминия и последующим микродуговым модифицированием.

Введение

Перспективным направлением развития современной техники является разработка технологий формирования функциональных покрытий на поверхности металлоизделий различного назначения. В зависимости от условий эксплуатации изделий выбираются материал покрытия и метод его формирования.

В медицинской практике, а именно в ортопедии, стоматологии и ортодонтии, широкое распространение получили имплантируемые конструкции, изготовленные из титана (ВТ1-00, ВТ1-0) и его сплавов (ВТ6, ВТ16) [1]. Основным требованием к имплантатам является наличие морфологически гетерогенной,

биоинертной или биоактивной поверхности с высокими показателями твердости и адгезии к металлической основе [2]. Для придания медико-техническим изделиям необходимых свойств и снижения риска отторжения на их поверхности формируют металлооксидные покрытия, которые в ряде случаев характеризуются наличием остеокондуктивности [2], [3]. В настоящее время для формирования металлооксидных и металлокерамических покрытий широко используются газотермические и электрохимические методы, среди которых широкое распространение получила технология плазменного напыления [4]-[7].

На основании того, что скорость остеоинтеграции имплантата зависит от элементно-фазового состава покрытия и его

морфологии, в том числе наличия элементов шероховатости нанометрового диапазона, актуальными являются работы, посвященные структурно-химической модификации газотермических покрытий. Данная комбинированная обработка может включать в себя предварительное или последующее воздействие на металлическую основу изделий различными методами, например индукционным нагревом и высокоэнергетической модификацией концентрированными потоками энергии [8]-[10].

Цель рассматриваемой работы заключается в установлении влияния факторов газотермического напыления (ГТН) оксида алюминия на титановые основы и последующего микродугового оксидирования (МДО) на параметры микро- и наноструктуры, элементного состава и биосовместимости оксидных покрытий.

Материалы и методы

Исследовались покрытия, сформированные на дисковых образцах из титанового сплава ВТ6 диаметром 6 мм и высотой 1,5 мм методом ГТН порошка оксида алюминия дисперсностью 40...70 мкм с дистанции напыления 130 мм и последующей модификацией МДО при использовании установок ВРЕС 744.3227.001 и МДО-1 соответственно. Оксидирование проводилось в анодном режиме при плотности тока 3×10^3 А/м², в электролите, содержащем (3,0 ± 0,5) г/л NaOH, в течение 20 мин. Переменным технологическим фактором был выбран ток дуги плазматрона, равный 350 и 450 А.

Перед проведением ГТН образцы последовательно очищали в водных растворах поверхностно-активных веществ и этилового спирта при комнатной температуре с использованием ультразвуковой ванны «Кристал-2.5». После проведения процесса МДО образцы промывали в дистиллированной воде и просушивали на воздухе.

Морфология и элементный состав покрытий исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) (погрешность концентраций ±0,5 % ат.) на электронном микроскопе «MIRA II LMU» с детектором «INCA PentaFET x3» при увеличениях $\times 10^3$, $\times 10^4$ и $\times 10^5$ соответственно.

Исследования открытой пористости и линейных размеров пор производились по РЭМ-изображениям на анализаторе геометрических параметров микрообъектов АГПМ-6М с использованием программы графической обработки изображений «Металлограф».

Проверка биосовместимости изучаемых образцов покрытий проводилась в условиях *in vitro*. Для исследования были использованы дермальные фибробласты человека, выделенные методом миграции из фрагментов нормальной кожи. Продолжительность культивирования составила 7 суток, что считается достаточным для протекания стадий адгезии и начала пролиферации. Далее образцы покрытий с клетками подвергались фиксирующей обработке формальдегидом и последующему изучению с применением РЭМ.

Результаты исследования и их анализ

Морфология покрытия, сформированного ГТН оксида алюминия при токе дуги плазматрона 350 А с последующим МДО, является структурно-гетерогенной (рис. 1а). В микродуговом диапазоне визуализируются трещины и открытые поры со сглаженными краями размером от 1 до 4 мкм (рис. 1б).

Величина открытой микропористости составляет около 41...43 %, что придает покрытию высокую остеокондуктивную способность при интеграционном взаимодействии с биоструктурами, в частности с клетками. При увеличении $\times 10^5$ визуализируются мельчайшие поры размерами от 15 до 200 нм, что также характеризует высокую морфологическую активность полученного покрытия в отношении внеклеточных фибриллярных структур субмикродугового диапазона – филоподий и ламеллоподий (рис. 1в) [11].

Согласно проведенному химическому анализу методом ЭДРФА, в состав покрытия входят Al, O, Ti, V, Si и Na (табл. 1). Наличие примесей натрия и кремния связано с составом рабочего электролита, используемого в процессе МДО.

Таблица 1

Элементный состав покрытия, сформированного ГТН при токе дуги плазматрона 350 А с последующим МДО

Спектр	Химические элементы, % ат.					
	O	Na	Al	Si	Ti	V
1	51,43	–	4,52	–	41,76	2,29
2	56,03	4,23	12,99	0,90	24,70	1,15
3	60,55	6,74	13,77	1,11	17,37	0,46
4	50,56	3,52	14,41	1,16	29,30	1,05
5	56,91	2,59	13,73	0,98	24,92	0,86
6	55,38	1,74	10,53	0,66	30,24	1,46
7	65,16	2,63	10,38	0,72	21,11	–
8	64,12	4,44	9,60	0,74	21,10	–
9	58,69	–	14,86	–	26,45	–
10	70,35	–	12,58	–	17,06	–

Согласно результатам проведенного морфологического анализа полученных изображений РЭМ оксидного покрытия, на его поверхности формируются поры с линейными размерами от 15 до 20 нм в количестве (45 ± 5) %, оставшаяся часть характеризуется размерами от 20 до 200 нм.

Увеличение тока дуги плазматрона до 450 А способствует сглаживанию морфологии покрытия. Поверхность покрытия характеризуется большей степенью оплавления, при этом трещины не наблюдаются (рис. 2б, в).

Величина открытой пористости при увеличенном токе дуги возрастает до 44...45 %. Средний размер открытых пор в микродуговом диапазоне уменьшается до (2,0 ± 0,5) мкм (рис. 2б).

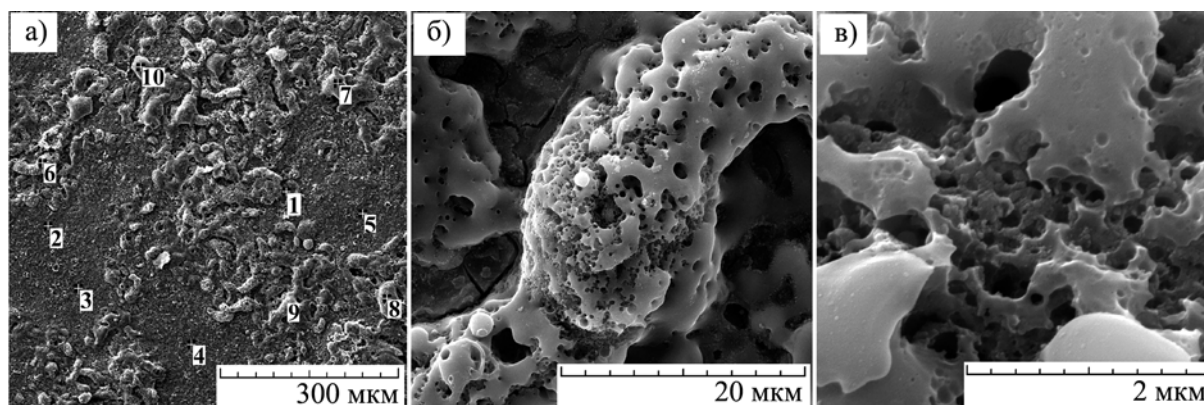


Рис. 1. Морфология поверхности оксидного покрытия, полученного при токе дуги плазматрона 350 А, при увеличении $\times 10^3$ (а), $\times 10^4$ (б) и $\times 10^5$ (в), точки определения химического состава указаны цифрами (1...10)

Согласно результатам поточечного ЭРДФА, в составе оксидного покрытия происходит уменьшение концентрации Ti, V, Na и увеличивается доля O и Al (рис. 2а, табл. 2). Повышенное количество алюминия связано с улучшенной степенью проплавления напыляемых частиц порошка электрокорунда, а также с улучшением адгезионных процессов и, как следствие, увеличением толщины покрытия.

Морфологический анализ изображений полученных оксидных покрытий показал, что при увеличении тока дуги плазматрона линейные размеры пор и их количественное отношение изменились. Поры размером от 15 до 25 нм составляют долю около $(50 \pm 5) \%$ от их общего количества, также появились более крупные поры субмикрометрового диапазона – от 160 до 250 нм. Таким образом, пористая структура данного покрытия может быть описана бимодальным распределением.

Таблица 2

Элементный состав покрытия, сформированного ГТН при токе дуги плазматрона 450 А с последующим МДО

Спектр	Химические элементы, % ат.					
	O	Na	Al	Si	Ti	V
1	54,77	–	31,16	3,30	10,23	0,54
2	66,65	0,79	21,12	3,89	7,55	–
3	58,84	–	27,10	3,87	9,76	0,43
4	56,33	1,84	31,75	7,71	2,37	–
5	68,10	1,90	13,83	2,09	13,79	0,29
6	66,68	0,48	16,40	2,02	13,94	0,48
7	73,94	1,07	16,72	0,85	7,43	–
8	74,16	–	23,49	0,91	1,44	–
9	60,92	1,52	15,71	1,44	19,63	0,79
10	54,77	0,48	13,83	0,85	1,44	0,29
11	74,16	1,90	31,75	7,71	19,63	0,79
12	60,92	1,52	15,71	1,44	19,63	0,79

При проверке биосовместимости покрытий в условиях *in vitro* использовались образцы, характеризующиеся наибольшей морфологической гетерогенностью (при токе дуги 450 А), а также контрольные титановые образцы без покрытия (рис. 3, 4).

В ходе проведенной проверки биосовместимости установлено, что высокая морфологическая гетерогенность оксидного покрытия в микрометровом диапазоне обеспечивает более равномерное распределение клеток по поверхности покрытия по сравнению с контрольным образцом (рис. 4).

Нанопористая структура оксидного покрытия способствует повышению клеточной адгезии относительно контрольного образца (рис. 3б, 4б). Морфологический анализ изображений также позволил установить, что клетки закрепляются преимущественно на участках поверхности оксидного покрытия в присутствии пористых элементов морфологии величиной от 0,2 до 2 мкм.

Выводы

Таким образом, оксидное покрытие, сформированное предварительным ГТН оксида алюминия на титановую основу и последующим МДО, характеризуется высокой морфологической гетерогенностью микро- и наноструктуры. Имеются открытые поры, параметры которых зависят от величины тока дуги плазматрона.

Установлено, что повышение тока дуги плазматрона с 350 до 450 А при ГТН способствует увеличению открытой пористости с 41 до 45 %, сохранению нанометровых пор величиной от 15 до 20...25 нм и появлению субмикрометровых пор величиной до 250 нм, а также повышению концентрации кислорода и алюминия в покрытиях.

В результате проведения исследований *in vivo* установлено, что газотермическое покрытие, модифицированное в процессе МДО, обладает более высокой биоинтеграционной способностью, чем поверхность титана без покрытия.

Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 «а», стипендии Президента РФ № СП-617.2015.4 и проекта № 1189 в рамках базовой части го-

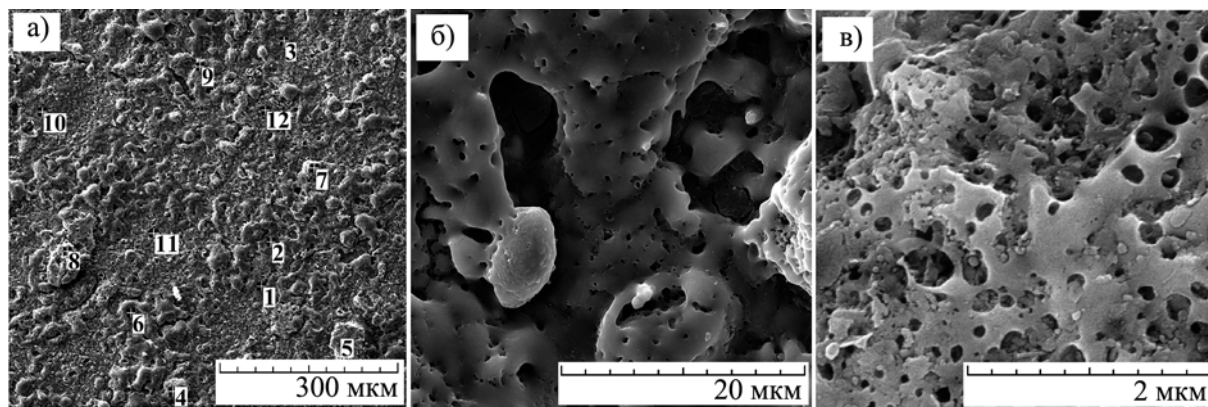


Рис. 2. Морфология поверхности оксидного покрытия, полученного при токе дуги плазматрона 450 А, при увеличении $\times 10^3$ (а), $\times 10^4$ (б) и $\times 10^5$ (в), точки определения химического состава указаны цифрами (1...12)

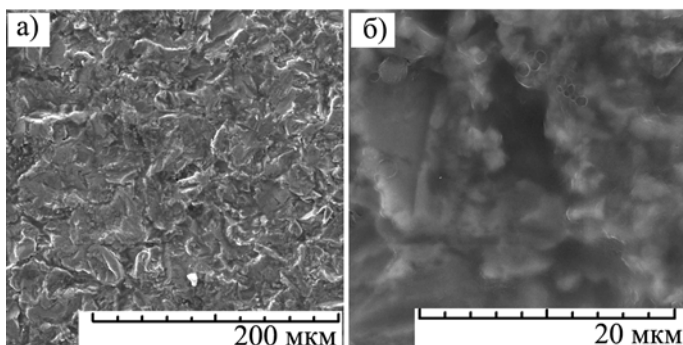


Рис. 3. Морфология поверхности образцов титана после испытаний *in vitro* при увеличении $\times 10^3$ (а) и $\times 10^4$ (б)

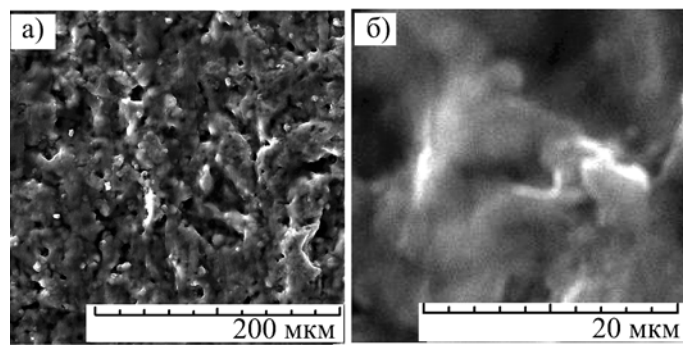


Рис. 4. Морфология образца с оксидным покрытием после испытаний *in vitro* при увеличении $\times 10^3$ (а) и $\times 10^4$ (б)

Список литературы:

1. Робустова Т.Г. Имплантация зубов (хирургические аспекты). – М.: Медицина, 2003. 560 с.
2. Fomin A.A., Steinhauer A.B., Rodionov I.V., Petrova N.V., Zakharevich A.M., Skaptsov A.A., Gribov A.N. Nanostructure of Composite Bioactive Titania Coatings Modified with Hydroxyapatite in Medical Titanium Implants // Biomedical Engineering. 2013. Vol. 47. № 3. PP. 138-141.
3. Перикова М.Г. и др. Оценка влияния биоактивного покрытия винтовых дентальных имплантатов на сроки остеоинтеграции (экспериментально-морфологическое исследование) // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 2. С. 1-7.
4. Fomin A.A., Shteingauer A.B., Rodionov I.V., Fomina M.A., Zakharevich A.M. Nanocrystalline Structure of Surface Layer of Commercially Pure Titanium Subjected to Induction-Thermal Oxidation // Technical Physics Letters. 2013. Vol. 39. № 11. PP. 969-971.
5. Родионов И.В., Фомин А.А. Термомодифицирование поверхности чрескостных стержневых имплантатов для получения биосовместимых металлооксидных покрытий остеоинтеграционного типа // Медицинская физика. 2013. № 2. С. 109-116.
6. Калина В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С.28-45.
7. Выборнова Н.Д., Гавкин А.А., Нечаев Г.Г., Ушаков В.И. Формирование биоактивных и биоинертных покрытий методом микродугового оксидирования // Вестник СГТУ. 2011. Т. 1. № 2. С. 37-39.
8. Фомин А.А., Фомина М.А., Пошивалова Е.Ю., Родионов И.В., Захаревич А.М., Скапцов А.А. Фазово-структурные и химические превращения на поверхности титана при плазменно-индукционном нанесении биокерамических покрытий // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 3. С. 303-311.
9. Папиев В.А., Лясников В.Н., Сурменко Е.Л. Перспективные направления совершенствования внутрикостных имплантатов с применением лазерных технологий // Вестник СГТУ. 2010. № 1 (53). С. 40-56.
10. Koshuro V.A., Nechaev G.G., Lyasnikova A.V. Composition and Structure of Coatings Formed on a VT16 Titanium Alloy by Electro-Plasma Spraying Combined with Microarc Oxidation // Technical Physics. 2014. Vol. 59. № 10. PP. 1570-1572.
11. Fomin A.A., Rodionov I.V. Chapter 19 – Chemical Composition, Structure, and Properties of the Surface of Titanium VT1-00 and Its Alloy VT16 after Induction Heat Treatment / Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. – Butterworth-Heinemann, 2015. PP. 403-424.

Владимир Александрович Кошуро,
ассистент,
Марина Алексеевна Фомина,
студентка,
Игорь Владимирович Родионов,
д-р техн. наук, профессор,
Александр Александрович Фомин,
канд. техн. наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет им. Гагарина Ю.А.»,
г. Саратов,
e-mail: dimirion@mail.ru

Р.Р. Якупов, А.В. Сисанбаев, К.Х. Сироджов, Т.Э. Хаиров, И.Р. Гафаров, К.К. Каримов,
А.Р. Трубин, Г.Н. Филимонов

Постимплантационные изменения компонентов эндопротезов тазобедренного сустава

Аннотация

Исследован деформационный рельеф поверхности (ДРП) мест сопряжения эндопротеза тазобедренного сустава при износе методами лазерной сканирующей микроскопии на разных структурных уровнях. Проведен количественный сравнительный 3D-анализ параметров ДРП постимплантационных изменений компонентов эндопротеза. Установлено, что износ кинематического узла носил эксцентричный и неоднородный характер, в преимущественной области износа отмечались глубокие локальные изменения поверхности, которые, как правило, локализовались в области верхнего полюса головки и вкладыша. Нижние отделы вкладыша оставались сохранными даже при длительном функционировании трибологической пары, и деформационный рельеф поверхности этих участков не отличался от интактных образцов.

Введение

Лечение заболеваний крупных суставов тазового пояса при современном развитии медицины и протезостроения в большинстве случаев проводится на основе артропластики, которая обеспечивает раннюю бытовую, социальную и профессиональную реинтеграцию, даже при декомпенсированных поражениях [1]-[3]. Эта широко распространенная технология имеет определенные рамки полезных свойств и сопряжена с рядом осложнений [4]-[6]. Эволюция дизайна эндопротезов, высокоэффективных материалов позволяет увеличить срок службы имплантатов и уменьшить частоту неблагоприятных

исходов. Многие вопросы артропластики успешно решены за счет оптимизации остеоинтеграции, инертности материалов, малоинвазивности и высокотехнологичности методики. Следует признать, что одна из ключевых проблем данной хирургической технологии на сегодняшний день – это решение задачи оптимизации трибологических пар, срок службы которых ограничен и связан с рядом неотвратимых осложнений [6]-[8]. При этом обилие существующих пар трения эндопротезов зачастую усложняет выбор ортопеда и является доказательством отсутствия «золотого стандарта» [3], [5]. По мнению большинства специалистов, оптимальные трибологические характеристики – это один из важных факторов длительного функцио-