

## ТЕОРИЯ И КОНСТРУИРОВАНИЕ

*И.В. Родионов, И.В. Перинская, Л.Е. Куц, В.В. Перинский, И.С. Егоров, А.А. Фомин*

### **Получение структурно-гетерогенного оксидного покрытия для титановых имплантатов на основе ионно-лучевого модифицирования и газотермического оксидирования**

#### **Аннотация**

Исследован и предложен новый перспективный способ предварительной обработки поверхности титановых имплантатов ионно-лучевой имплантацией высокоэнергетичных ионов  $He^+$  для получения высокой открытой пористости с целью последующего формирования тонкослойных биосовместимых покрытий методом газотермического оксидирования на воздухе. Приведен механизм порообразования исходной поверхности, и описано влияние получаемых структурно-гетерогенных оксидных покрытий на остеоинтеграцию стержневых имплантатов.

#### **Введение**

В восстановительной медицине широко применяют ортопедические и стоматологические титановые имплантаты, которые функционируют в организме, испытывая влияние факторов биологических сред и тканей. С целью придания имплантатам наилучших качеств взаимодействия с окружающими биоструктурами и минимизации опасности возникновения воспалительных процессов в прилегающих тканях на их поверхность наносят микро- и наноструктурные покрытия из различных биокерамических материалов, обеспечивающих эффективную остеоинтеграцию [1], [2].

Традиционным методом подготовки поверхности внутрикостной части имплантатов под последующее нанесение биосовместимых покрытий является воздушно-абразивная обдувка мелкодисперсными частицами электрокорунда  $Al_2O_3$ , создающая развитую микрогеометрию поверхности для прочного сцепления наносимого покрытия с основой. Данный метод предварительной обработки применяется преимущественно для повышения адгезионной прочности покрытий, однако он не позволяет получать высокопористые поверхностные структуры для формирования тонкослойных биосовместимых пленок (например, углеродных или оксидных), воспроизводящих при нанесении рельеф исходной гетерогенной поверхности имплантатов [3].

Одним из перспективных методов поверхностной обработки материалов имплантационного назначения является ионно-лучевое модифицирование (ИЛМ) высокоэнергетичными ионами гелия, расширяющее возможности влияния на характеристики поверхности и тонкого приповерхностного слоя [4]. Указанный метод позволяет создавать открытопористую структуру поверхности титановых имплантатов с размером пор от 100 до 250 мкм, необходимым для эффективного пророста-

ния костной ткани в образованные поры. Это, в свою очередь, может обеспечить прочное закрепление и длительное функционирование имплантируемых конструкций в костных сегментах (фрагментах). Кроме того, данный метод может рассматриваться как высокоэффективный процесс предварительной обработки поверхности для последующего нанесения функциональных покрытий на имплантаты.

Перспективными и высокопрочными материалами биосовместимых покрытий являются нетоксичные металлооксидные соединения в виде нестехиометрических оксидов титана, получаемых на поверхности имплантатов из титана и его сплавов методом газотермического оксидирования [5]-[7]. Преимущество данного технологического метода формирования покрытия перед другими применяемыми методами состоят в относительной простоте реализации процесса, в отсутствии необходимости использования дополнительных материалов для покрытия, в возможности получения пленочных систем, способных обеспечить повышенную биосовместимость поверхности имплантатов.

Наибольшее применение технология газотермического оксидирования нашла при структурообразовании и модифицировании поверхности титановых (VT6, VT16) чрескостных имплантатов для аппаратов внешнего остеосинтеза [8], [9]. При этом в качестве реакционной технологической среды используется атмосфера воздуха, в которой с помощью электропечи сопротивления или устройства для индукционной обработки осуществляется нагрев имплантатов до определенной температуры. При этом за счет протекания химико-термических реакций на поверхности медицинских изделий происходит образование пленочного оксидного покрытия из высокопрочной поликристаллической смеси нетоксичных титанооксидных соединений. Отличительной особенностью такого покрытия является создание матричных структур с субмикрометровыми

и наноразмерными элементами морфологии, что существенно усиливает процессы интеграционного взаимодействия с костной тканью.

Целью рассматриваемого исследования является разработка нового технологического процесса получения биосовместимого структурно-гетерогенного покрытия для чрескостных титановых имплантатов с применением метода ионно-лучевого модифицирования поверхности и последующего газотермического оксидирования.

### Материалы и методы

Экспериментальные образцы выполнялись из титанового сплава марки ВТ16 и представляли собой пластины  $25 \times 25$  мм толщиной 2 мм, вырезанные из листа электроискровым способом. Опытные титановые имплантаты представляли собой стандартные винтовые стержни (диаметром 3 мм) для чрескостного остеосинтеза, изготовленные с помощью операций токарной обработки.

Очистку поверхности образцов и имплантатов проводили в два этапа: сначала осуществляли химическое обезжиривание в растворе 50 г/л тринатрийфосфата при температуре  $70^\circ\text{C}$  и продолжительности обработки 3...10 мин, затем применяли ультразвуковое обезжиривание в спиртовом моющем растворе на установке ультразвуковой очистки «Кристалл-1.5» при интенсивности колебаний  $1,2 \text{ Вт/см}^2$ , частоте колебаний 22 кГц и продолжительности 3 мин. Это позволило обеспечить высокую степень очистки поверхности от загрязнений как органической, так и неорганической природы.

После очистки поверхность образцов подвергалась воздействию пучка ионов гелия по методу ионно-лучевого модифицирования (ИЛМ) с имплантацией высокоэнергетичных ионов в титановую основу и формированием пористой структуры поверхности. Процесс обработки проводился на установке ионного легирования «Везувий-5» при дозах  $\Phi$  ионов гелия  $6 \cdot 10^{17} \dots 6 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией  $E = 100 \dots 200$  кэВ.

Оксидирование пластинчатых образцов-свидетелей и стержневых имплантатов с предварительно модифицированной поверхностью осуществлялось в лабораторной трубчатой электропечи сопротивления на воздухе при температурах в печи 500 и 600  $^\circ\text{C}$  и с выдержкой 1,0 ч при каждой температуре. При

этом после нагрева образцов и имплантатов в электропечи в течение каждых 10 мин проводилось их кратковременное охлаждение с извлечением из печи на 5...10 с, что приводило к растрескиванию (фрагментации) частиц оксидов с получением покрытий, имеющих гетерогенную трещиноватую микро- и наноструктуру, существенно повышающую osteoconductive качества и геометрическую биоактивность оксидированных титановых поверхностей.

Рентгенофазовый анализ (РФА) получаемых покрытий проводился на дифрактометре «ДРОН-4» в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при скорости сканирования брэгговского угла 2 град/мин.

Морфология покрытий исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при различных увеличениях с применением аналитического оборудования типа «MIRA II LMU», «Tescan».

Экспериментально-клиническая апробация *in vivo* титановых имплантатов с разработанными оксидными покрытиями проводилась при испытаниях на лабораторных кроликах породы «черный великан», которым в большеберцовые кости на 50 суток вкручивали опытные винтовые стержни.

### Результаты исследования

Для обеспечения исходной пористости и создания предпосылок высокой osteointegrational способности поверхности образцов подвергали ИЛМ пучком ионов гелия с их имплантацией в титановую основу так, что при имплантации ионов  $\text{He}^+$  на поверхности титана возникали локальные деформации и участки эрозионного разрушения, которые включали в себя как собственно блистеринг [образование и «шелушение» куполов блистеров с характерными размерами (несколько мкм) и большой степенью регулярности], так и флекинг («шелушение» поверхности фрагментами неопределенной формы, размеры которых превосходят размеры крышек блистеров). При достижении пороговой дозы имплантируемых ионов  $\text{He}^+$  происходило вскрытие крышек блистеров и образование открытых пор в поверхности титановой основы (рис. 1).

Исследования показали, что оптимальными дозами ионов гелия, необходимыми для процесса порообразования при ионной имплантации, являются  $\Phi = 6 \cdot 10^{17} \dots 6 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией  $E = 100 \dots 200$  кэВ, так как при дозах ионов гелия

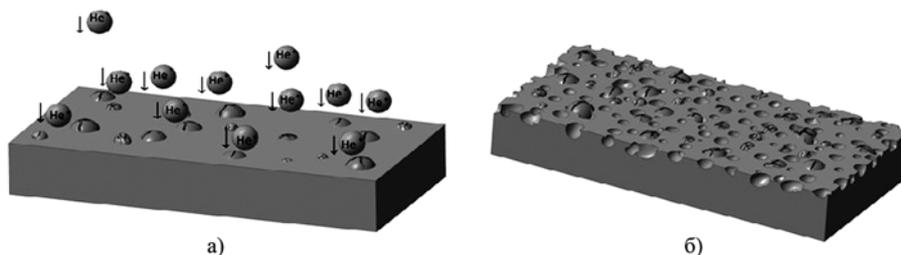


Рис. 1. Схема блистерингового порообразования в титановой основе при ионно-лучевом модифицировании высокоэнергетичными ионами гелия: а) воздействие пучка ионов  $\text{He}^+$  на поверхность; б) образованная структурно-гетерогенная пористая поверхность

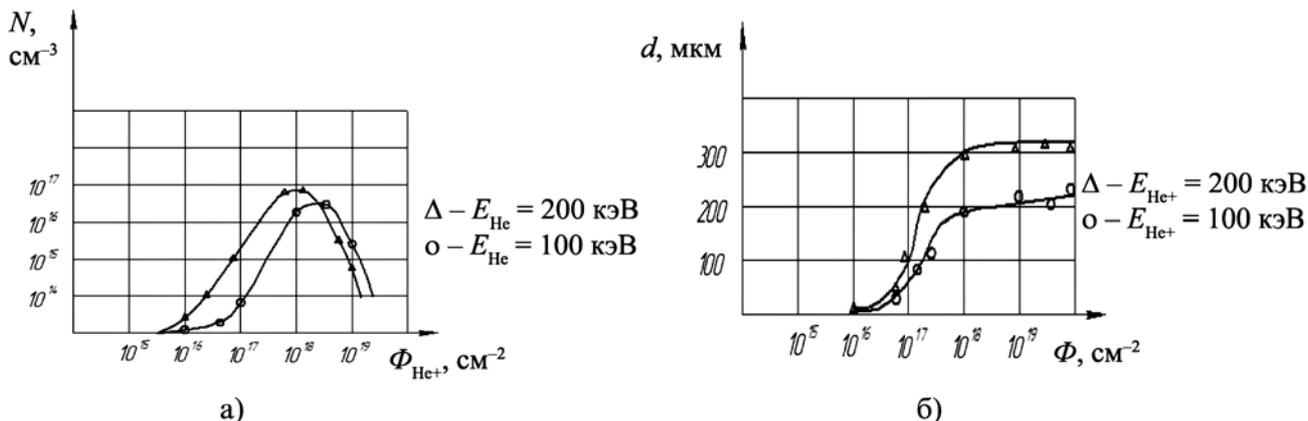


Рис. 2. Зависимость плотности пор  $N$  (а) и диаметра пор  $d$  (б) от энергии и дозы ионов гелия: о,  $\Delta$  – среднестатистические значения 20 экспериментов

менее  $6 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и более  $6 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> не происходит формирование равномерно пористой структуры поверхности (рис. 2).

Таким образом, при экспериментально подобранных режимах имплантации ионов гелия формируется пористая гетерогенная структура поверхности титановой основы с размером пор  $d = 100 \dots 250$  мкм, плотностью  $N \sim 10^{16} \dots 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, которая контролируется режимами ионно-лучевого модифицирования.

Полученные в результате предварительной обработки ИЛМ пористые поверхности образцов подвергали газотермическому оксидированию на воздухе с получением тонкослойных (4...6 мкм) покрытий, состоящих из смеси нетоксичных и биокоррозионноустойчивых оксидов титана.

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что при оксидировании образцов и имплантатов из сплава ВТ16 значения межплоскостного расстояния  $d$  при различной величине интенсивности дифракционных линий  $J$  соответствуют присутствию в полученном покрытии наибольшего количества фаз титана и его диоксида TiO<sub>2</sub> с наличием весьма малого содержания низших оксидов Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (табл. 1).

Таблица 1

**Результаты РФА покрытия, полученного газотермическим оксидированием титановых (ВТ16) образцов на воздухе при многократных термических циклах «нагрев-охлаждение» (режим оксидирования:  $t = 500$  °С и  $\tau = 1$  ч)**

Ti		TiO <sub>2</sub>		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	
$d$ , Å	$J$ , отн. ед.	$d$ , Å	$J$ , отн. ед.	$d$ , Å	$J$ , отн. ед.	$d$ , Å	$J$ , отн. ед.
2,51	70	2,48	55	1,53	25	0,85	18
2,31	70	2,44	37	–	–	–	–
2,19	237	2,12	32	–	–	–	–
1,67	58	1,61	32	–	–	–	–
1,25	49	1,39	48	–	–	–	–
1,14	44	1,15	54	–	–	–	–

Полученный фазовый состав покрытий включает в себя биоинертные титанооксидные соединения, которые, образуя механически прочную матричную структуру, могут с высокой эффективностью применяться в качестве функциональных поверхностных слоев чрескостных и внутрикостных титановых имплантатов.

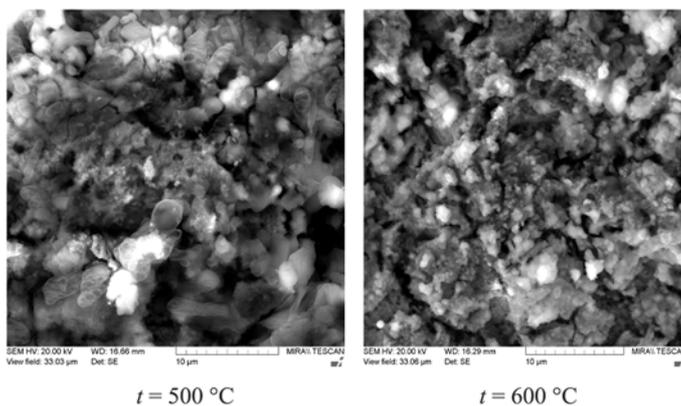


Рис. 3. Структура покрытий, полученных на сплаве ВТ16 при различных температурах газотермического оксидирования и продолжительности 1 ч с применением многократных термических циклов «нагрев-охлаждение» на воздухе

В технологических условиях газотермического оксидирования имплантатов при многократных термических циклах «нагрев-охлаждение» в воздушной среде образуются частицы оксидов титана, которые за счет осуществления указанных термических циклов вследствие быстро изменяющихся внутренних напряжений растрескиваются с разрывом связей между частицами, и покрытие приобретает трещиноватую поликристаллическую микроструктуру. Так,

морфологическая структура покрытий характеризуется наличием множества разноориентированных выступающих частиц и открытых пор, распределенных по поверхности с различной равномерностью (рис. 3). Характер такого распределения частиц и пор покрытия, а также их размерные показатели обуславливают высокую гетерогенность поверхностной структуры полученного титанооксидного покрытия, что благоприятно влияет на процесс остеоинтеграции оксидированных имплантатов, при котором костные клеточные структуры имеют возможность прорастания в поры и микронеровности покрытия [9].

Результаты лабораторной апробации имплантатов *in vivo* с газотермическими покрытиями на основе титанооксидной керамики показали, что в течение 50 суток функционирования винтовых стержней в большеберцовых костях животных поверхность титанооксидного покрытия интегрировалась в окружающую костную ткань и прочно срасталась с биоструктурами. При извлечении стержней было отмечено присутствие на их поверхности крупных фрагментов новообразованной кости, прочно соединенной с морфологически гетерогенным покрытием (рис. 4). Это свидетельствует о существенном влиянии созданных покрытий на остеокондуктивность поверхности титановых имплантатов и их способность прочно срастаться с костными структурами.

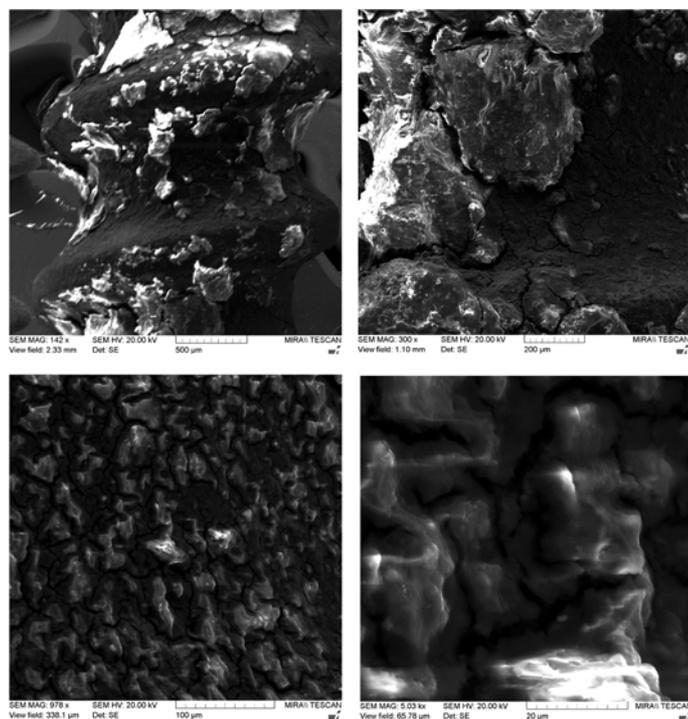


Рис. 4. Микроизображения поверхности титанового стержневого имплантата после эксперимента *in vivo* с костным регенератом, интегрированным с оксидным покрытием

Таким образом, эксперименты на лабораторных животных показали, что полученные покрытия на основе биосовместимых титанооксидных соединений обеспечивают прочное срастание поверхности имплантатов с костной тканью и обладают высокой остеоинтеграционной способностью. Разработанные покрытия могут быть рекомендованы для использования на титановых чрескостных и внутрикостных имплантатах, применяемых при лечении переломов и устранении врожденных или приобретенных деформаций костей опорно-двигательного аппарата.

## Заключение

Результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что последовательное применение процессов ионно-лучевого модифицирования поверхности титановых имплантатов высокоэнергетичными ионами гелия при значениях доз ионов He<sup>+</sup> в диапазоне  $6 \cdot 10^{17} \dots 6 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией

100...200 кэВ и газотермического оксидирования на воздухе при температурах 500 и 600 °С с продолжительностью 1 ч приводит к формированию структурно-гетерогенного открытопористого оксидного покрытия, способствующего эффективному приживлению имплантатов в костной ткани.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ (проект № 11.1943.2017/ПЧ).*

#### Список литературы:

1. Биосовместимые материалы / Уч. пособие. Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. – М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2011. 544 с.
2. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 400 с.
3. Gerasimenko A. Yu., Zhurbina N.N., Kurilova U.E., Ichkitidze L.P., Selishchev S.V., Suetina I.A., Mezentseva M.A., Russu L.I., Zar V.V., Podgaetskii V.M. Knee joint ligament implants with composite nanocoatings // *Biomedical Engineering*. 2016. Vol. 50. № 3. PP. 206-209.
4. Artamonov V., Klyui N., Perez-Rodriguez A., Romanyuka A., Semenovich V., Valakh M., Visotski V. Raman spectroscopy and microhardness of ion-implanted a-C:H-films // *Ceramics International*. 2000. Vol. 26. № 1. PP. 29-32.
5. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Коррозионное поведение оксидных биопокровов костных титановых имплантатов, получаемых паротермическим оксидированием // *Технологии живых систем*. 2006. Т. 3. № 5-6. С. 74-78.
6. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Основные функциональные свойства пароксидных биопокровов костных титановых имплантатов // *Инженерная физика*. 2006. № 5. С. 37-46.

7. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Морфологические характеристики оксидных биопокровов, получаемых паротермическим оксидированием костных титановых имплантатов // *Технологии живых систем*. 2006. Т. 3. № 5-6. С. 66-73.
8. Feng B., Weng J., Yang B.C., Qu S.X., Zhang X.D. Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast // *Biomaterials*. 2003. Vol. 24. № 25. PP. 4663-4670.
9. Fomin A., Dorozhkin S., Fomina M., Koshuro V., Rodionov I., Zakharevich A., Petrova N., Skaptsov A. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. № 9. PP. 10838-10846.

*Игорь Владимирович Родионов,*  
д-р техн. наук, профессор,  
*Ирина Владимировна Перинская,*  
канд. техн. наук, доцент,  
*Любовь Евгеньевна Куц,*  
канд. техн. наук, доцент,  
*Владимир Владимирович Перинский,*  
д-р техн. наук, профессор,  
*Иван Святославович Егоров,*  
студент,  
*Александр Александрович Фомин,*  
канд. техн. наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный  
технический университет им. Гагарина Ю.А.»,  
г. Саратов,  
e-mail: afominalex@rambler.ru

*И.Б. Старченко, Д.А. Кравчук, И.А. Кириченко*

## Прототип оптоакустического лазерного цитометра

#### Аннотация

Рассмотрен оптико-акустический эффект, который приводит к возбуждению акустических волн при поглощении переменного светового потока. Этот метод вызывает интерес с точки зрения прикладного использования в области медико-биологических измерений как перспективный неинвазивный метод диагностики биообъектов. Приведены результаты эксперимента по возбуждению оптоакустического сигнала в жидкости с помощью лазера для лазерной диагностики потока. Разработан алгоритм методики проведения проточной цитометрии.

#### Постановка задачи

Принцип диагностики состоит в том, что исследуемый поток зондируется лазерным пучком, в котором измеряются параметры прошедшего через среду излучения. Так как лазерный пучок характеризуется совокупностью параметров: мощностью, поляризацией, длиной волны, частотой, фазой и направлением распространения, то по изменению этих параметров можно судить о процессах, происходящих в исследуемом потоке.

Рассмотрим генерацию звука лучом лазера, падающим на плоскую жесткую или мягкую границу раздела сред, из поглощающей среды в поглощающую. При малой интенсивности звука можно воспользоваться линеаризованными уравнениями гидродинамики, которые вместе с уравнением баланса энергии приводят к следующему основному уравнению задачи для избыточного давления [1], [2]:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = \frac{\beta}{c_p} \frac{\partial H}{\partial t},$$

где  $c_0$  – скорость звука;  $\beta$  – коэффициент теплового расширения среды;  $c_p$  – удельная теплоемкость единицы массы;  $H$  – энергия, выделяющаяся в единице объема среды в единицу времени;  $H(t, z) = \alpha I_0 e^{-\alpha z} e^{-i\omega t}$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения света;  $I_0$  – интенсивность световой волны, падающей на границу раздела;  $\omega$  – частота модуляции. Если влиянием теплопроводности мы пренебрегаем, то решение рассматриваемой задачи можно написать в виде

$$p = \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{\beta}{c_p} \frac{\partial H}{\partial t} G(R, R') dV',$$

где  $G(R, R')$  – функция Грина.

Генерация звука происходит за счет теплового расширения нагреваемых оптическим излучением участков среды. При увеличении плотности энергии, выделившейся в веществе, становятся существенными эффекты, обусловленные возрастанием скорости расширения нагреваемого объема среды, а также изменения термодинамических параметров вещества в процессе действия лазерного излучения. При дальнейшем росте плотности энергии развиваются более сложные процессы генера-