

## РАЗРАБОТКА СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ РУТИЛА И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ НА МЕДИЦИНСКИХ ТИТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

А.Ю. Щелкунов\*, науч. рук. А.А. Фомин\*

\* Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,  
Россия, Саратов, shelkunov.a\_94@mail.ru

*Аннотация.* Предлагается технология создания сверхтвердых биосовместимых покрытий рутила на титановых сплавах, применяемых в медицине. Актуальность исследования связана с созданием функциональных покрытий на эндопротезах и других имплантатах. Благодаря созданному покрытию, конструкции эндопротезов суставов и других имплантатов, будут иметь улучшенную эффективность и обладать повышенными прочностными характеристиками. При исследовании структуры и физико-механических свойств образцов титановых имплантационных конструкций показано, что за счет химико-термической обработки (ХТО) токами высокой частоты (ТВЧ) возможно получение оксидного покрытия рутила ( $\text{TiO}_2$ ) субмикрометровой структуры с твердостью около 55-75 ГПа и модулем упругости около 300 до 900 ГПа, а также высокими качествами биосовместимости.

*Ключевые слова:* сверхтвердое покрытие, субмикрометровая структура, рутил, индукционно-термическая обработка, биосовместимость, титан, имплантат.

## SUPERHARD COATINGS OF RUTILE AND TECHNOLOGY OF THEIR PRODUCTION ON TITANIUM ITEMS

A.Yu. Shchelkunov\*, research adviser A.A. Fomin\*

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,  
Saratov, Russia, shelkunov.a\_94@mail.ru

*Abstract.* The technology of creation of superhard biocompatible coatings rutile titanium alloys used in medicine. The relevance of research is connected with the creation of functional coatings on stents and other implants. Thanks to the coating, construction of joint implants and other implants will have improved efficiency and have high strength characteristics. The study of structure and physico-mechanical properties of samples of titanium implant designs it is shown that due to chemical-thermal treatment (CTT) high-frequency currents (HFC) it is possible to obtain the oxide coating rutile ( $\text{TiO}_2$ ) submicron structure with a hardness of about 55-75 GPA and modulus of about 300 to 900 GPa, and high qualities of biocompatibility

*Keywords:* superhard coating, submicron structure, rutile, induction heat treatment, the biocompatibility of titanium implant.

**Введение.** За последние 5-10 лет применение керамических материалов расширяется, получают как функциональные, так и конструкционные покрытия на медико-технических и прочих изделиях. Структура керамических покрытий контролируется по размеру и содержанию элементов (зерен и пор), которые в свою очередь влияют на биосовместимость. Например, оксидные покрытия, на основе титановых сплавов, обладающие уникальным комплексом физико-механических и биомеханических свойств, находящие все большее применение для конструкций эндопротезов и других имплантатов [1, 2]. Разрабатываемая технология получения оксидных покрытий на высокоэффективных конструкциях имплантатов для восстановительной медицины, в частности для изделий эндопротезирования тазобедренных, коленных и других суставов, должна предусматривать структурно-морфологические характеристики, химико-биологические и физико-механические свойства взаимодействующих искусственных и природных тел.

В ряде исследований для повышения прочности пористых керамических материалов применяется модификация частицами субмикрометрового диапазона, твердыми добавками диоксида циркония (до 8 вес.%) или оксида алюминия (до 15 вес.%). При помощи метода кристаллизации добавки в суспензии при обжиге происходит трансформация (уменьшение или стабилизация) структурных составляющих (зерен и пор), что способствует повышению характеристик биосовместимости, т.е. при помо-

щи этого метода достигается повышение адгезии костных клеток на поверхности имплантационных конструкций и отложению природного гидроксиапатита [3-5].

**Актуальность работ.** Актуальность проделанных работ по проекту обусловлена отсутствием новых подходов к повышению биомеханических характеристик поверхностей внутрикостных имплантационных конструкций, устраняющих значительное число недостатков в интерфейсе биотехнической системы «имплантат – биоткань» как структурно-функционального, так и технологического характера. Имеющиеся противоречивые требования к структурным параметрам (наличие пористости, выраженной шероховатости и открытой пористости), основным свойствам (физико-механическим и химическим) и качествам биосовместимости (например, способности к ускоренной остеоинтеграции) таких медико-технических изделий побуждают многие научные группы разрабатывать наиболее рациональные методы для получения материалов и покрытий с повышенными качествами биосовместимости.

Современные имплантаты, ортопедические изделия (остеофиксаторы для аппарата Илизарова) и эндопротезы суставов (тазобедренного, коленного и др.) изготавливаются с использованием технологических методов, предусматривающих различные механические, физические и химические воздействия, в том числе для получения биофункционального интерфейсного слоя. Основная проблема заключается именно в получении биосовместимого, морфологически гетерогенного, пористого и при этом высокопрочного, твердого и износостойкого покрытия. Поэтому в данном проекте предполагается выявить фундаментальные принципы структурообразования сверхтвердых оксидных покрытий, установить технологические закономерности и функциональные взаимосвязи между составом, структурой и их физико-механическими свойствами, а также качествами биосовместимости.

**Проведенные исследования и полученные результаты.** В процессе исследований с использованием установки индукционного воздействия ТВЧ (рис.1) в кислородосодержащей среде (при нормальном давлении) и стимулированного фазово-структурного превращения в приповерхностном слое титановой основы на изделии получены износостойкие, устойчивые к царапанию и сверхтвердые оксидные покрытия рутила  $TiO_2$ .



Рис. 1. Индукционный нагрев токами высокой частоты

На образцах из технического титана марки ВТ1-00 при определенных режимах ХТО (температуры в диапазоне выше  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и короткой продолжительности выдержки около 30 с) на поверхности формируются сверхтвердая пористокристаллическая структура (рис. 2). В результате механических испытаний (метод наноиндентирования) при малой нагрузке 10 мН средняя величина твердости покрытий достигает  $60\pm 20$  ГПа, а модуль упругости достигает 900 ГПа. При нагрузке от 100 до 200 мН, используемой в общепринятом методе измерения микротвердости согласно ГОСТ 9450-76, получены данные по средней величине твердости  $55\pm 30$  ГПа и модуля упругости от 300 до 900 ГПа.

Полученная твердость (рис. 3а) соизмерима с известными значениями для ряда твердых и сверхтвердых технических керамик, например, карбида титана (около 30 ГПа), нитрида бора (до 70 ГПа) и алмаза (до 150 ГПа). Большинство сверхтвердых материалов являются дорогостоящими, и их получение является достаточно энергоемким. Поэтому создание доступного и недорогого сверхтвердого материала, обладающего также высокими биосовместимыми качествами, считается весьма перспективным.

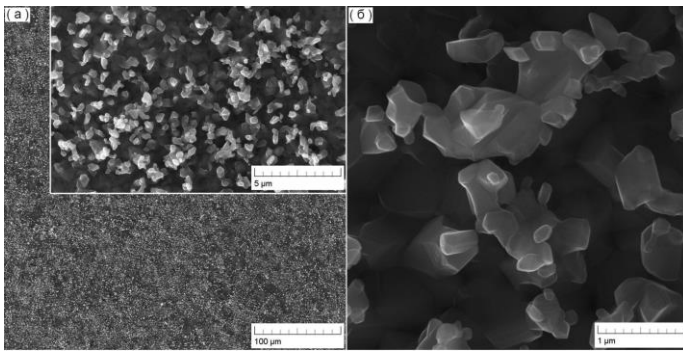


Рис. 2. Микроструктура поверхности сверхтвердых оксидных покрытий (а) с призматическими субмикрометровыми кристаллами рутила (б)  $\text{Ti-6Al-4V}$  при изготовлении конструктивных элементов имплантатов, работающих при высоких значениях функциональных нагрузок.

Формируемые покрытия рутила также характеризуются морфологически гетерогенной структурой и толщиной от десятых долей и до десятков микрометров (рис. 3). Управление параметрами пористо-кристаллической структуры покрытий способствует изменению величины твердости и модуля упругости в широких пределах, что необходимо учитывать при создании надежного и высокоадаптивного интерфейса «кость – имплантат».

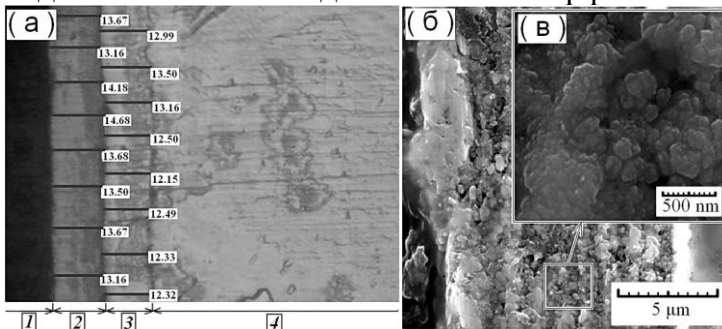


Рис. 3. Образец имплантата с покрытием: а – микроструктура микрошлифа, включающая области эпоксидной смолы (1), оксидного покрытия (2), приповерхностного кислородно-насыщенного слоя (3) и металлической основы (4) (отрезками и цифрами показана толщина покрытия и приповерхностного слоя); б – растровая электронная микроскопия микроструктуры оксидного покрытия; в – нанопористая структура

оксидных покрытий на поверхности технического титана. В результате комплекса НИР также предполагается разработать конструкторско-технологические рекомендации по получению сверхтвердых биосовместимых оксидных покрытий, которые будут способствовать улучшению биомеханических качеств чрескостных и внутрикостных имплантационных конструкций из титана и прочих металлов (циркония, тантала и др.).

В результате электротермического воздействия ТВЧ и последующего формирования сверхтвердой оксидной оболочки прочность (в стандартном тесте на растяжение) (рис. 3б) технического титана возрастает в 1,5-1,7 раза. Это полностью исключает необходимость использования дорогостоящих конструктивных титановых сплавов (марок ВТ6, ВТ16 или зарубежного аналога  $\text{Ti-6Al-4V}$ )

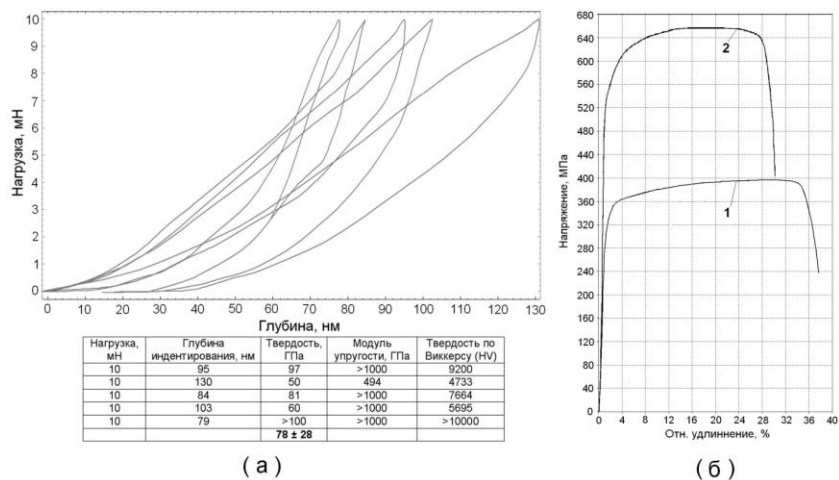


Рис. 3. Физико-механические показатели сверхтвердого оксидного покрытия (а) и характеристики «прочности-пластичности» (б) технического титана до (1) и после (2) термомодифицирования ТВЧ

Таким образом, научно значимыми результатами проделанного исследования является закономерность воздействия ТВЧ на структурно-морфологические параметры субмикрометровой структуры, а также физико-механические характеристики образцов имплантационных конструкций, в частности, прочности, твердости и модуля упругости. Принципиально новым в проекте является изучение механизма формирования сверхтвердых оксидных покрытий на поверхности технического титана.

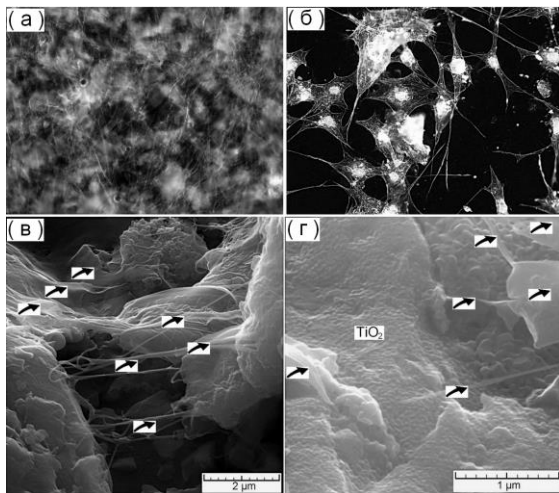


Рис.4. Флуоресцентная (а, б) и электронная (в, г) микроскопия поверхности имплантатов с покрытиями рутила: а – сплошной слой клеток; б – прикрепленные клетки (видны ядра и цитоскелет); в, г – субмикрометровый уровень взаимодействия внеклеточных фибриллярных структур (показаны «стрелками») и ультрамелкозернистая поверхность покрытия рутила

систем на основе выявления механизма структурообразования сверхтвердых оксидных покрытий на техническом титане ВТ1-00 и цирконии Э125, определения условий и кинетики роста оксидных нано- и микроструктур при обработке ТВЧ.

Теоретическая составляющая исследований базируется на разработке принципов электрофизического (термическая структурно-модифицирующая обработка ТВЧ) и химико-термического (оксидирование, фазовые превращения в твердом состоянии, диффузионные явления) воздействия при получении сверхтвердых пористых оксидных покрытий на технически чистых медицинских металлических материалах – титане и цирконии.

**План проведения работ на второй год.** В первой половине второго года финансирования планируется разработка моделей изменения твердости от температуры и продолжительности обработки ТВЧ в высокотемпературном диапазоне и определение условий для создания сверхтвердых слоев оксидной керамики на техническом титане. Во второй половине второго года финансирования планируется определение износостойкости твердых и сверхтвердых оксидных покрытий и разработка технологических рекомендаций по формированию сверхтвердых оксидных покрытий на титановых медико-технических изделиях.

**Благодарность.** Настоящая статья написана при поддержке Фонда содействия инновациям по программе УМНИК (Договор 11378ГУ/2017 от 25.04.2017).

Библиографический список

1. Lin J. et al. Novel Ti-Ta-Hf-Zr alloys with promising mechanical properties for prospective stent applications. Sci. Rep. 6, 37901; doi: 10.1038/srep37901 (2016).
2. Dorozhkin S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates // Biomaterials. 2013. Vol. 31. pp. 1465-1485.
3. Керамика на основе диоксида циркония с направленной пористостью / Камышная К. С., Хабас Т. А. // Новые технологии создания применения биокерамики в восстановительной медицине. 2016. С. 48-51.
4. Ahn E.S., Gleason N.J., Ying J.Y. The effect of zirconia reinforcing agents on the microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite-based nanocomposites // J. of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88. № 12. pp. 3374-3379.
5. Закономерности формирования и роль вторичных структур в повышении износостойкости технически чистого титана ВТ1-0 / Гриценко Б. П., Иванов Ю. Ф., Коваль Н. Н., Круковский К. В., Гирсова Н. В., Тересов А. Д., Раточка И. В., Мишин И. П. // Трение и износ. 2012. № 3. С. 236-242.
6. Фомин А.А., Родионов И.В., Пошивалова Е.Ю. Физико-химические и технологические основы наноинженерии металлооксидных и оксидно-керамических покрытий на металлах и сплавах медицинского назначения. Саратов: Издательский дом «Райт-Экспо», 2014. 302 с.
7. Coated biomedical components : пат. 2459081 Великобритания. № 0801725.3; заявл. 31.01.08 ; опубл. 14.10.09.

**Техническая значимость.** Существенным недостатком многих известных технологий получения функциональных (биосовместимых) покрытий является невозможность формирования прочных, в частности, сверхтвердых, и высокопористых покрытий. Так, газотермические покрытия не обладают достаточной адгезионной прочностью, а тонкие пленки, полученные вакуумно-конденсационными и другими методами, характеризуются сглаженным микрорельефом и низким значением пористости.

Техническая сторона проекта предполагает разработку конструкторско-технологических рекомендаций, направленных на улучшение физико-механических, химико-биологических (биокоррозионных) и биомеханических характеристик покрытий различных внутрикостных имплантационных систем