

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ТИТАН - БИОПОКРЫТИЕ

Э. Э. Сагымбаев¹, Ю. Р. Колобов², О. А. Кашин², Л. С. Бушнев², Э. Ф. Дударев³, А. В. Карлов⁴

¹ Восточно-Казахстанский государственный университет 492020, Усть-Каменогорск, Казахстан, E-mail: jes@ukg.kz

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН 634061, Томск, Россия, E-mail: kolobovs@mail.tomsknet.ru

³ Сибирский физико-технический институт при ТГУ 634050, г. Томск, Россия

⁴ Центр восстановительной травматологии и ортопедии СО РАМН 634050, г. Томск, Россия.

Введение

Уровень современных методов исследования позволяет получать исчерпывающие данные, характеризующие новые материалы, находящиеся в стадии разработки. Для аттестации таких материалов, имеющих определенное практическое назначение, необходимо из многообразия экспериментальных методов выбрать оптимальный набор, позволяющий получить наиболее полные сведения о структуре и свойствах материалов. Для материалов, предназначенных для использования в таких областях медицины, как травматология и ортопедия, важны следующие свойства и характеристики:

- биосовместимость (включает в себя коррозионную стойкость в физиологической среде, отсутствие воспалений, аллергических и токсических реакций организма на материал);
- циклоустойкость (важнейшая характеристика любого конструкционного материала, предназначенного для длительного использования);
- адгезионная прочность покрытия к титану (определяет величину допустимых напряжений, при которых не происходит отслоения покрытия);
- размерная стабильность (характеризуется сопротивлением материала микропластической деформации).

Одним из представителей нового поколения материалов для медицинских имплантатов является композит на основе высокопрочного субмикрокристаллического титана с биопокрытиями. Для аттестации данного композита в настоящей работе проведено комплексное исследование его электрохимических, механических и биологических свойств, а также структуры, фазового и элементного составов. Проведение такого исследования стало возможным только благодаря союзу физиков-материаловедов и медиков.

Материалы и методики

Выбор металла-основы был обусловлен тем, что титан и его сплавы являются наиболее благоприятными материалами для изготовления медицинских имплантатов [1]. При этом использование нелегированного титана более предпочтительно (вследствие содержания в сплавах вредных для живого организма примесей Al, V, Sn, Mo и др.), и до сих пор его широкое применение ограничивается только низкими, в сравнении со сплавами, механическими свойствами. Разработанный в недавнее время высокопрочный субмикрокристаллический (СМК) титан, полученный воздействием интенсивной пластической деформации по своим механическим свойствам не уступает многим высоколегированным титановым сплавам [2].

В настоящей работе в качестве материала-основы использовался высокопрочный технически чистый титан марки ВТ 1-0 (состав в вес. %: 0,120; 0,18Fe; 0,07C; 0,04N; 0,01 H) в субмикрокристаллическом состоянии, достигнутом воздействием интенсивной пластической деформации методом равноканального углового (РКУ) прессования [3]. В процессе РКУ-прессования технически чистого титана средний размер зеренно-субзеренной структуры уменьшается с 8-10 мкм в исходной заготовке до 0,35 мкм в конечном образце, при этом формируется структура с преимущественно большеугловыми границами [2,3].

Для улучшения биосовместимости на поверхность субмикрокристаллического титана наносили биопокрытия. Формирование биопокрытия проводилось методом микродугового разряда в электролите, позволяющем получать на титане и его сплавах прочные пористые покрытия [4, 5]. Основой данного метода является возбуждение на поверхности погруженного в соответствующий электролит образца - анода микродугового разряда, который создается путем подачи на образец импульса напряжения специальной формы. Используемая нами прямоугольная форма импульса соответствует максимальному значению активной составляющей тока, отве

чающей за скорость нанесения покрытий [6]. Длительность импульса составляла 100 мкс. Частота импульсов 100 Гц. Критическим параметром, определяющим ход оксидирования, является плотность тока. Ниже определенного для каждого электролита значения плотности тока наращивания оксидного слоя не происходит. Для определения оптимального режима микродугового анодирования проводилась серия экспериментов с вариацией плотности тока, концентрации электролита и времени процесса анодирования.

Формирование покрытий проводилось на разработанной в ИФПМ СО РАН установке микродугового оксидирования с бестрансформаторным тиристорным источником питания в анодно-катодном режиме. Напряжение анодного импульса составляло 300 В. Наложение катодного импульса малой величины способствует частичному растворению покрытия, за счет чего происходит выравнивание его рельефа. Начальная плотность тока находилась в пределах 0,2-0,25 А/мм². В качестве электролита использовались водные растворы ортофосфорной кислоты, в том числе насыщенные мелкодисперсным гидроксилалатитом (Саю(Р04)б(ОН)2).

Фазовый анализ покрытий проводился методами электронной микродифракции и рентгеноструктурного анализа (РСА, дифрактометр ДРОН-3).

Изучение структуры композита проводилось методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп ЭМ-125К) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, сканирующие микроскопы JSM-84 и РЭМ-200).

Исследование структуры биопокрытий методом просвечивающей электронной микроскопии осложнено высокими диэлектрическими свойствами покрытий и большой для метода ПЭМ толщиной (для микродуговых биопокрытий - порядка 5-10 мкм). В этой связи нами была разработана специальная методика приготовления образцов композита титан - микродуговое покрытие для просвечивающей электронной микроскопии. Эта методика состоит из следующих этапов:

- сошлифовка титана с одной стороны до получения фольги толщиной 150-200 мкм;
- вырубка дисков диаметром 3 мм (размер держателя объекта в электронном микроскопе);
- струйное электрохимическое утонение со стороны титана вплоть до образования отверстия в титане. Обычно по краям отверстия выступает покрытие, имеющее хорошую оптическую прозрачность (при наблюдении в световой микроскоп);
- ионное утонение покрытия либо со стороны титана, либо со стороны покрытия в зависимости от исследуемого участка.

Ионное утонение проводилось на установке ВУП-5, оборудованной ионной пушкой, ионами аргона с энергией 5 кэВ.

Элементный состав покрытий получен микрорентгеноспектральным анализом на растровом микроскопе JSM-84, оборудованным приставкой электронного анализа Link-860. Анализ проводился по химическим элементам, нахождение которых в покрытиях могло быть обусловлено методом их формирования.

Электрохимические исследования композита проводились в физиологическом растворе при температуре +37 °С, близкой к нормальной для человеческого организма. Изучалось поведение электродного потенциала к изменению потенциала при поляризации (пропускание тока определенной плотности через образец), что, как известно, служит характеристикой кинетики электродных процессов [7, 8]. Измерение поляризационного сопротивления R_p , показывающее отношение изменения стационарного потенциала $E_{ст}$ к изменению плотности тока поляризации D , проводилось в области линейной зависимости $E_{ст}$ от D . Площадь погружения образцов в раствор составляла 100 мм². Измерения выполнялись на потенциостате П-5848, в качестве электрода сравнения применялся хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом служил технически чистый графит.

Исследование микропластической деформации при статическом и циклическом нагружении, а также определение усталостной прочности композита проводилось по схеме, предложенной авторами [9]: отнулевой знакопостоянный равномерный изгиб плоских образцов по боковой поверхности цилиндрической оправки. Размеры образцов составляли 46x6x0,3 мм.

Испытания проводили на специально сконструированной установке [9]. В комплекте установки имеется набор оправок с радиусами от 200 до 10 мм. Подготовленный образец консольно зажимали в захвате, затем изгибали по оправке заданного радиуса. Отклонение свободного конца рабочей части образца от начального положения фиксировалось с помощью оптической системы с точностью 1 мкм. По этому отклонению (x) рассчитывалась относительная остаточная деформация:

$$\epsilon_{ост} = \frac{x}{l} \cdot \frac{h}{2}$$

где x - отклонение конца рабочей части образца после разгрузки, мм; h - толщина образца, мм; l - рабочая длина образца, мм. Точность определения остаточной деформации составляет при этом 5×10^{-7} .

Напряжение, возникающее в образце в процессе такого нагружения, рассчитывали по формуле для изгиба плоской пластины:

$$\sigma = \frac{E h 2xR^2}{1 + \nu 2 R^2} (1 - \dots),$$

где E - модуль Юнга, 11 000 кг/мм²; ν - коэффициент Пуассона = 0,32; R - радиус оправки, мм.

Основной особенностью данной методики является то, что при нагружении в процессе цитирования ни максимальное напряжение цикла, ни деформация не являются фиксированной величиной: при огибании по оправке при первом цикле деформация определяется отклонением от нулевого положения образца. Это позволяет рассчитать максимальное напряжение первого цикла. Однако при разгрузке образец освобождается от действия нагружающего устройства и находится в свободном состоянии, а не возвращается принудительно в нулевое положение. Вследствие этого при повторном нагружении деформация уменьшается на величину остаточной деформации, накопленной при первом цикле, соответственно уменьшается и максимальное напряжение цикла. Таким образом, используемую установку нельзя отнести ни к машинам «жесткого» типа (нагружение при постоянной амплитуде деформации), ни к машинам «мягкого» типа (цитирование при постоянной амплитуде напряжений). С одной стороны, это затрудняет в определенной степени сравнение экспериментальных данных с другими методиками циклических испытаний. С другой стороны, такая схема нагружения часто реализуется в реальных условиях работы материалов. Кроме того, в данной схеме очень просто следить за накоплением деформации в процессе цитирования, что является важным для понимания развития усталостных процессов в материале.

Адгезионную прочность биопокрытий измеряли методом нормального отрыва на стандартной установке для растяжения. Данный метод позволяет получить наиболее объективные показатели величины адгезии [10 11]. Суть метода заключается в приложении нагрузки, направленной перпендикулярно поверхности образца с покрытием. Нагрузка прилагается через контртело, к торцу которого приклеивается образец. В качестве контртела использовались стальные цилиндры с плоским торцом, площадью 110 мм².

При отрыве покрытия площадью S от металла-основы измеряется усилие отрыва P . Величина $s = P/S$ является мерой величины адгезии. При этом может оказаться, что отрыв контртела от образца происходит только вследствие разрушения клеевого соединения. Тогда величина s дает нижнюю границу для величины адгезии. Поэтому для данного метода важен подбор состава с максимальной прочностью клеевого соединения. Обычно в качестве клея используется эпоксидная смола. Согласно литературным данным, прочность отечественных эпоксидных смол не превышает 4 кг/мм². В зарубежной литературе приводятся величины до 5,5 кг/мм². Склеивание эпоксидной смолой проводилось с термическим нагревом образцов до температуры 373 К. Толщина исследуемых образцов составляла не менее 2 мм.

Аттестация биологической совместимости разработанного композита проводилась совместно с сотрудниками лаборатории биомоделирования СО РАМН, г. Томск, по стандартным методикам [12].

Результаты исследований

Методами структурного анализа установлено, что в процессе микродугового разряда в водных растворах ортофосфорной кислоты на поверхности титана образуется градиентное пористое покрытие. Изменением режимов процесса и состава электролита возможно целенаправленное регулирование пористости, а также фазового и элементного состава покрытий.

Так, увеличение проводимости электролита приводит к повышению плотности тока в микроразрядах, что отражается в увеличении размеров пор в покрытии. Изменение проводимости электролитов возможно путем использования различных кислот или изменением их концентрации в электролите.

Установлено, что покрытия с оптимальным набором физико-химических свойств возможно получать при использовании в качестве электролита 2,5 % об. раствора H_3PO_4 и 20 % об. раствора H_3PO_4 , насыщенного гидроксилпатитом (ГА). Время формирования покрытий необходимой толщины (порядка 5-10 мкм) составляет 38 мин. За это время на титане образуется градиентное покрытие с размером пор порядка 1-2 мкм вблизи границы раздела с металлом (рис. 1 а) и порядка 2-5 мкм на поверхности (рис. 1 б). Для исследования подслоя, прилегающего к титану, верхний слой был удален путем сильного изгиба образца. В результате в месте наибольшей деформации растяжения осталось только плотное покрытие, разрушения и отслоения которого от металла основы не наблюдается, что характеризует его высокую пластичность и адгезионную прочность. Высокая пластичность микродуговых покрытий обусловлена, по-видимому, релаксацией микротрещин на порах, что препятствует развитию магистральной трещины в покрытии и его разрушению. Вследствие этого эффект стойкости к деформации пористых микродуговых биопокрытий оказывается значительно выше, чем у плотных биопокрытий, полученных другими методами (ионно-плазменным, газотермическим, шликерным и др.).

Для изучения фазового состава покрытий традиционно используется метод рентгеноструктурного анализа, обладающий высокой точностью и не требующий длительного приготовления образцов. Однако в случае мелко

кристаллического состава покрытий или малой объемной доли кристаллической фазы, метод РСА оказывается малоинформативным - такие покрытия являются "рентгеноаморфными". Так, в случае с микродуговыми покрытиями методом РСА не удастся исследовать их фазовый состав, даже при использовании относительно "мягкого" Fe K α излучения. В отличие от рентгеноструктурного анализа просвечивающая электронная микроскопия позволяет получать дифракционные картины при размере кристаллов порядка 10 нм. Исследование микродуго-

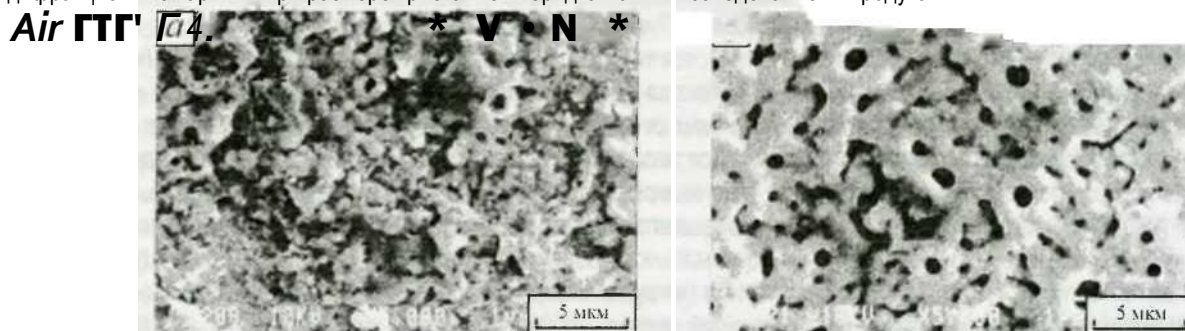


Рис. 1. Структура микродугового оксидного покрытия: а - нижний слой; б - верхний слой

вых покрытий на титане, полученных в растворе ортофосфорной кислоты, позволило установить градиентный характер не только структуры, но и фазового состава покрытий, тем самым дополнив полученные с помощью РЭМ данные. Так установлено, что кристаллизация покрытий происходит преимущественно в плотном слое, верхний пористый слой имеет аморфную структуру. Для выяснения этого факта утонение образцов для ПЭМ проводилось с разных сторон: в одном случае покрытие бомбардировалось ионами аргона со стороны поверхности покрытия, в другом случае обработка велась со стороны металлической подложки.

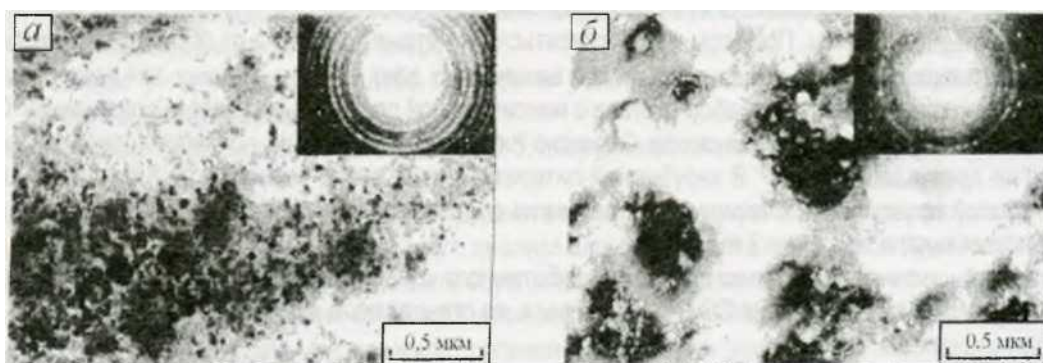


Рис. 2. Микроструктура микродугового оксидного покрытия: а - нижний слой (TiO $_2$, анатаз с примесью рутила); б - верхний слой (аморфная фаза и TiO $_2$ - анатаз)

Для покрытия, полученного в электролите, не содержащем растворенный гидроксилпатит, в плотном слое характерно наличие мелкокристаллической фазы TiO $_2$ в модификации анатаза с примесью рутила. Размеры кристаллитов не превышают 50 нм (рис. 2 а). Микроэлектроннограмма от таких участков имеет кольцевой тип. Электроннограммы, полученные с верхнего слоя покрытия, содержат значительно меньшее количество кристаллических рефлексов. На рис. 2 б приведена электроннограмма, содержащая как кристаллические кольца, так и "гало" от аморфной фазы (получена с верхнего слоя покрытия). На толстых участках покрытий, прилегающих к титану, удалось увидеть также поры размером до 0,6 мкм, имеющие замкнутый характер и округлую форму, что хорошо согласуется с данными, полученными с помощью РЭМ. Таким образом, основной фазой покрытия, получаемого микродуговым методом в 2,5 % об. водного раствора H $_3$ PO $_4$, является TiO $_2$, поэтому далее по тексту данное покрытие будет называться "оксидным".

В покрытии, полученном в 20 % об. водного раствора H $_3$ PO $_4$, насыщенного гидроксилпатитом, кристаллические фазы не удается обнаружить как рентгеноструктурным анализом (рис. 3 а), так и электронной микродифракцией. На электроннограммах всех участков покрытия наблюдается только широкое "гало", характерное для аморфных материалов. Для идентификации состава аморфных включений, имеющих тенденцию к кристаллизации, образцы с покрытиями подвергались отжигу в воздушной атмосфере и в вакууме при температуре 1073 К, после чего проводился повторный фазовый анализ. После термообработки в течение 1 часа происходит кристаллизация нескольких фаз в покрытии до размеров кристаллитов 1-15 мкм. Методом РСА установлено, что основной фазой данного покрытия является CaTi $_4$ (PO $_4$) $_6$. Наряду с этой фазой обнаружено наличие кристалли

ческих фаз TiP_2O_7 и TiO_2 (рис. 3 б). Примечательно то, что факт наличия фазы TiP_2O_7 в покрытии удалось установить только методом РСА, в то время как просвечивающей электронной микроскопией подтверждено наличие только $CaTm(P04)6$ и TiO_2 (рис. 4.). Это еще раз свидетельствует в пользу правильности выбора обоих методов структурного анализа для исследования фазового состава микродуговых покрытий.

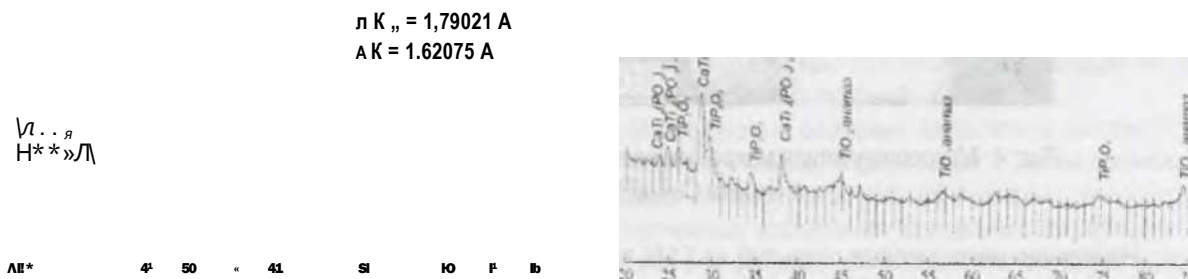


Рис. 3. Дифрактограмма микродугового кальций-фосфатного покрытия: а - начальное состояние; б - после отжига

Необходимо отметить, что данные об образовании диоксида титана в результате микродугового оксидирования широко известны [13], известен также эффект внедрения в покрытия элементов, входящих в состав электролита [14], однако факт образования кальций-фосфатных фаз в микродуговых покрытиях до нас отмечался только в кратком сообщении японских ученых [15]. Образование в микродуговых покрытиях таких фаз может быть обусловлено только достаточно высоким содержанием кальция и фосфора в покрытиях, что должно значительно улучшить их биологические свойства в сравнении с оксидными покрытиями. Далее по тексту такое покрытие будет обозначено как "кальций-фосфатное".

Известно, что наличие в покрытиях на имплантатах таких биологически активных элементов, как фосфор и кальций, значительно улучшает адаптацию живого организма к имплантату. В связи с этим важной характеристикой биопокрытий является содержание в них данных элементов. В таблице приведен элементный состав разработанных биопокрытий на технически чистом титане.

Таблица. Элементный состав биопокрытий, полученных в различных электролитах, ат. %.

| •Тип покрытия | Электролит | Ti | P | Ca | Другие примеси |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|----------------|
| Оксидное | H_3PO_4 , 2,5 % об. | 83,88 | 15,82 | — | 0,3 |
| Кальций - фосфатное | H_3PO_4 , 20 % об. + ГА | А6.61 | 29,21 | 24,18 | — |

Как видно из таблицы, путем добавления в электролит мелкодисперсного гидроксилатапата возможно значительное повышение содержания фосфора и кальция в микродуговом покрытии. Необходимо отметить, что используемый для определения элементного состава метод микрорентгеноспектрального анализа обладает высокой чувствительностью и локальностью. В связи с этим на одном образце с покрытием, определяемые значения могут значительно отличаться от точки к точке. В таблице приведены усредненные значения по нескольким образцам (не менее пяти), в каждом из которых анализ проводился в наиболее характерных участках покрытия. Полученные данные по элементному составу покрытий подтверждают сделанное выше предположение о том, что образование кальций-фосфатных фаз возможно только при достаточно высоком содержании кальция и фосфора в покрытии (более 15-20 ат. %).

Методами электрохимического анализа установлено, что формирование в технически чистом титане суб-микроструктурной структуры не приводит к изменению его коррозионной стойкости, что обуславливает применение СМК титана в медицине.

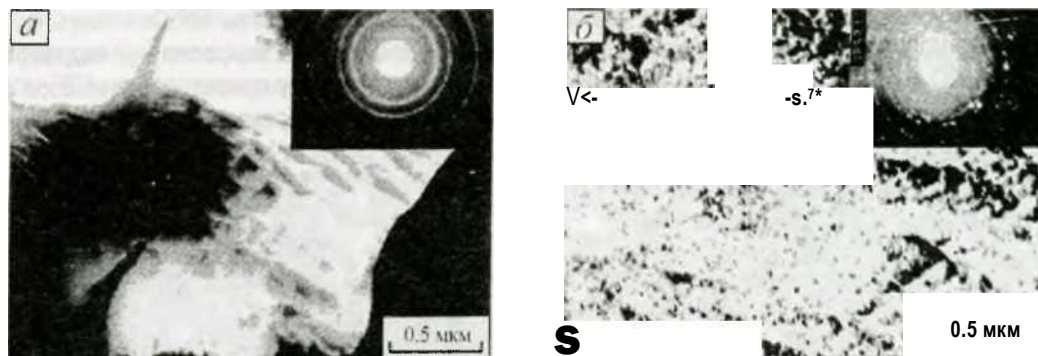


Рис. 4. Микроструктура микродугового кальций-фосфатного покрытия после отжига: а - фаза $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; б - фаза TiO_2 - рутил

Нанесение микродуговых покрытий на СМК титан значительно увеличивает его коррозионную стойкость в физиологическом растворе. Поляризационное сопротивление композита титан - микродуговое (как оксидное, так и кальций-фосфатное) покрытие на порядок превосходит сопротивление титана без покрытия. Так, в интервале плотности тока $0+2,5 \text{ мкА/см}^2$ поляризационное сопротивление R имеет значение $3,6+4,3 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$ для образцов с микродуговым покрытием и $0,3+0,4 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$ для титана без покрытия.

Установлено, что нанесение микродуговых покрытий увеличивает сопротивление микропластической деформации СМК титана при квазистатическом изгибе (рис. 5). По-видимому, это объясняется тем, что покрытие имеет значительно больший модуль Юнга по сравнению с СМК титаном.

Развитие микропластической деформации композита СМК титан - биопокрытие при циклическом нагружении происходит аналогично статическому: до появления первых трещин в покрытии накопление микродеформации в композите идет медленнее, чем в титане без покрытия.

Установлено, что нанесение биопокрытий приводит к понижению усталостных характеристик СМК титана: ограниченный предел выносливости на базе 10^6 циклов уменьшается на 10-40%. Величина падения предела выносливости зависит от типа покрытия. Для композита СМК титан - кальций-фосфатное покрытие предел выносливости значительно превышает предел выносливости для титана с оксидным покрытием. Так, величина ограниченного предела выносливости снижается от 509 МПа для СМК титана без покрытия до менее 300 МПа для СМК титана с оксидным микродуговым покрытием. Для композита СМК титан - кальций-фосфатное покрытие ограниченный предел выносливости снижается только до 485 МПа, что составляет менее 10 % и является довольно хорошим показателем в сравнении, например, с плазменными покрытиями, для которых эта величина превышает 40 % [16].

Связано это, по-видимому, с различием в прочности покрытий и их адгезии с металлом-основой. При высокой прочности и адгезии (как в случае с оксидным покрытием) когезионные трещины, образующиеся в покрытии локализуясь на границе раздела "покрытие - титан", переходят в основной металл, что и вызывает снижение циклостойкости наноструктурного титана при напряжениях меньших, чем характерные для него без покрытия. Для покрытий с меньшей адгезионной прочностью локализация деформации на границе покрытия с титаном при циклических испытаниях вызывает отслоение и разрушение покрытия и, таким образом, снижение усталостной прочности материала-основы незначительное.

Для проверки предположения о связи циклостойкости композита СМК титан - биопокрытие с адгезионной прочностью покрытия к металлу было проведено измерение адгезии оксидного и кальций-фосфатного покрытий. При адгезионных испытаниях корректными считаются те, при которых не происходит, во-первых, когезионного разрушения (разрушения самого покрытия); во-вторых, отрыв покрытия происходит по всей площади клеевого соединения на границе раздела "покрытие - подложка". В условиях, когда обрыв происходит по границе соединения "покрытие - контртело" или происходит разрушение самого адгезива, то принято указывать только нижний предел адгезионной прочности, равной прочности клеевого соединения. В наших опытах прочность эпоксидного клея составляла 40 МПа.

Адгезионная прочность микродугового оксидного покрытия превышает прочность клеевого соединения и, таким образом, нижний предел прочности данного покрытия составляет 40 МПа. Эта величина значительно превышает значения для многих типов биопокрытий, известных из литературы (так, адгезионная прочность ионноплазменных покрытий редко превышает 30 МПа, а шликерных покрытий - 3 МПа). В процессе испытаний микродуговых кальций-фосфатных покрытий еще раз подтвердились данные, полученные структурными методами, о градиентности микродуговых покрытий. При нормальном нагружении (порядка 10 МПа) происходит когезионное разрушение кальций-фосфатных покрытий, в результате которого происходит отрыв рыхлого верхнего слоя по

крытия. При этом на поверхности титана остается достаточно прочный плотный слой покрытия, толщиной порядка 1-2 мкм, обладающий высокой адгезионной прочностью.

В результате проведенных биологических исследований на самцах мышей было установлено, что имплантаты с микродуговыми биопокрытиями не вызывают воспаления, нагноения и аллергических реакций со стороны окружающих тканей. Исследования показали, что максимальной силой сцепления имплантатов к окружающим тканям обладают имплантаты с кальций-фосфатным покрытием, минимальной - имплантаты с оксидными покрытиями.

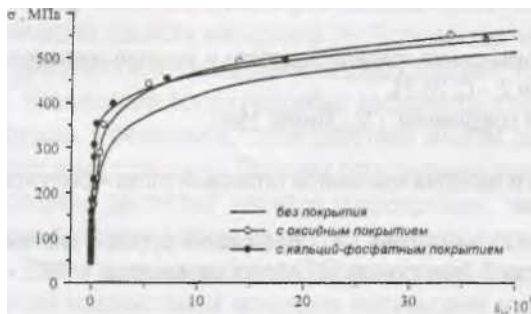


Рис. 5. Накопление микропластической деформации композита СМК титан - биопокрытие при изгибе

разования вокруг себя костной ткани или ее проведения, нагноения, воспаления, аллергической реакции, образуют вокруг себя капсулу, хорошо сцеплены с окружающей тканью. Данный тип покрытий рекомендуется для усиления фиксации вводимых спиц, пластин, стержней и т.п., в случаях, когда необходимо наряду с биологической фиксацией стимулировать процессы остеогенеза.

Обсуждение и выводы

Проведенные испытания показали, что композит СМК титан - биопокрытие обладает высокими механическими свойствами и биосовместимостью.

В наших предыдущих работах показано, что СМК состояние в титане технической чистоты приводит к повышению усталостной прочности по сравнению с рекристаллизованным состоянием. Нанесение микродуговых покрытий повышает размерную стабильность композита при статическом и циклическом нагружениях. При этом происходит снижение циклоустойкости, которая, однако, остается выше, чем у рекристаллизованного титана без покрытия. Высокая адгезионная прочность микродуговых покрытий в сочетании с пластичностью позволяет выдерживать достаточно большие степени деформации без разрушения и отслоения от металла-основы, обеспечивая надежную защиту от выхода ионов металла в организм. Высокие защитные свойства разработанных биопокровов были показаны с помощью методов электрохимического анализа.

Методом микродугового разряда в электролите возможно создавать биопокрытия с различной концентрацией кальция и фосфора, а также фазовым составом и степенью кристалличности, от которых зависят биологические свойства покрытий (биоактивность и биоинертность, скорость резорбции и др.). При этом возможна дальнейшая модификация разработанного композита. Так, в наших работах показано, что путем ионной имплантации серебра в биопокрытие возможно достичь сбалансированного бактерицидного влияния с сохранением низкой токсичности [12,17].

Данная работа демонстрирует, что полная и достоверная аттестация новых разрабатываемых материалов требует комплексного подхода в выборе экспериментальных методов для исследований. Проведенное нами комплексное исследование нового композита СМК титан - биопокрытие позволило в довольно короткие сроки (менее 5 лет) пройти путь от разработки нового материала до его внедрения в клиническую практику.

Литература

1. Thull R. Naturwissenschaftliche Aspekte von Werkstoffen in der Medizin // Naturwissenschaften. - 1994. - № 81. - S. 481-488.
2. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Сагымбаев Е.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С., Грабовецкая Г.П., Почивалова Г.П., Гирсо- ваН.В., Столяров В.В. Структура, механические и электрохимические свойства ультрамелкозернистого титана// Изв. вузов. Физика. - 2000. - № 1. - С. 77-85.

3. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. -М.: Логос, 2000.
4. Сагымбаев Е.Е., Бушнев Л.С., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. Закономерности формирования структуры и фазового состава микродуговых покрытий на титане // Изв. вузов. Физика. - 2000. - № 6. - С. 72-76.
5. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. - Новосибирск.: Наука, 1991.- 168 с.
6. Мамаев А.И. Физико-химические закономерности сильноточковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности: Дисс.... докт. хим. наук. - Томск, 1998.
7. Рейшахрит Л.С. Электрохимические методы анализа. - Л.: ЛГУ, 1970.
8. Анциферов А.А., Синякова С.И. В сб. Электрохимические методы анализа материалов. - М.: Металлургия, 1972. -С. 115-129.
9. Цобкалло С.О., Баландин Ю.Ф. Новый прибор ППУ-1 для измерения предела упругости и упругого последействия листовых материалов // Измерительная техника. - 1959. - № 2. - С. 26-31.
10. Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. - М.: Химия, 1990.
11. Басин В.Е. Адгезионная прочность. - М.: Химия, 1981.
12. Сагымбаев Е.Е. Закономерности формирования структуры и свойства композитов титановый сплав - биопокрытие: Дисс..., канд. техн. наук. - Томск, 2001. - 173 с.
13. Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Яровая Т.П., Завидная А.Г., Кайдалова Т.А. Образование рутила и анатаза при микродуговом оксидировании титана в водных электролитах// Электронная обработка материалов. - 1990. - №4. -С. 19-22.
14. Гордиенко П.С., Василевский В.А., Железное В.В. Исследование внедрения фосфора в оксидное покрытие титана при электрохимическом оксидировании // Электронная обработка материалов. -1991. - № 4. - С. 21-24.
15. Fujimori S., Ikarashi H., Suzuki M. and Miyazaki T. Thin calcium phosphate coatings on titanium by spark discharging in an electrolyte // Proc. Fifth World Biomaterial Congress. - Toronto (Canada). - 1996. - P. 220.
16. Hampel H., Piehler H.R. Evaluation of the corrosion fatigue behavior of porous coated Ti-6Al-4V //Medical Application of titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues. ASTM STP 1272/ Brown S.A., Lemons J.E. Eds. - ASTM, 1996. -P. 133-149.
17. Karlov A.V., Kolobov Ju.R., Sagymbajev E.E., Gritzenko B.P. Implantation der Ag- Ionen in Kalziumphosphatschichten // Biomedizinische Technik. - 2000. - B. 45. - № 1. - S. 109-110.