

УДК 669.056.9

С.М. Никулин^{1,2}, А.А. Сметкин¹, Н.Б. Асташина³¹Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, г. Пермь, Россия²ОАО «Уральский научно-исследовательский институт
композиционных материалов», г. Пермь, Россия³Пермский государственный медицинский университет
им. академика Е.А. Вагнера, г. Пермь, Россия

ВАРИАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФОРМИРОВАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ТИТАН-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На основе анализа современного состояния проблемы создания титан-углеродных материалов для медицинских имплантатов показана актуальность исследований по формированию поверхностей с развитой шероховатостью и с углеродными наноструктурами, обуславливающими локально-селективную адгезию и рост клеток. Представлены результаты экспериментальных исследований влияния обработки поверхностей титанового сплава ВТ1-0 на последующее осаждение углеродных структур, в том числе многостенных углеродных нанотрубок.

Предложены два метода обработки титановых поверхностей – пескоструйная обработка и микродуговое оксидирование. Сравнительный анализ состояния поверхности после каждого вида обработки, выполненный с помощью сканирующей электронной микроскопии и локального микрорентгеноспектрального анализа, показал, что при пескоструйной обработке и микродуговом оксидировании увеличивается площадь поверхности на фоне различной восприимчивости к последующему синтезу нанокластеров углерода. Структура поверхности образцов после пескоструйной обработки представлена крупными впадинами размером до 25 мкм с трудно удаляемыми абразивными частицами, что препятствует равномерному распределению предкатализатора роста углеродных нанотрубок. При микродуговом оксидировании формируется более благоприятная регулярная поровая структура оксидированного слоя с размером пор 0,2–2,0 мкм, на которую равномерно и плотно можно осадить нанотрубки. Образованный аморфный слой диоксида титана толщиной 9–15 мкм содержит фосфор и кальций в виде титаната кальция и дифосфата титана. Поры, образованные в оксидном слое, также содержат углеродные наноструктуры, которые в наибольшей степени будут содействовать остеоинтеграции имплантата.

Полученные результаты являются этапом в реализации проекта по созданию имплантатов с углеродными нанокластерами для повышения закрепления остеобластов и пролиферации.

Ключевые слова: биосовместимость, поверхность, титан, пескоструйная обработка, микродуговое оксидирование, структура, поры, электронная микроскопия, рентгеноспектральный анализ, углеродные нанотрубки, волокна, частицы, пленка, оксид титана, имплантаты.

S.M. Nikulin^{1,2}, A.A. Smetkin¹, N.B. Astashina³

¹Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

²JSC Ural Scientific Research Institute of Composite Materials,
Perm, Russian Federation

³E.A. Wagner's Perm State Medical University, Perm, Russian Federation

VARIATIONAL TECHNIQUES OF SURFACE PREPARATION FOR THE SUBSEQUENT FORMING BIOCOMPATIBLE TITANIUM-CARBON MATERIALS

Based on the analysis of contemporary problems for creation of the titanium-carbon materials for medical implants shows the relevance of research on the formation of surfaces with high specific surface and carbon nanostructures, causing locally-selective adhesion and growth of cells. Presents the results of experimental studies the effect of surface treatment of titanium alloy VT1-0 in the subsequent deposition of carbon structures, including multiwalled carbon nanotubes.

Have been proposed two techniques of titanium surfaces treatment – sandblasting and microarc oxidation. A comparative analysis of the condition of the surface after each type of processing performed using scanning electron microscopy and local microprobe analysis showed that abrasive blasting and microarc oxidation increases the surface area on the background of different susceptibility to subsequent synthesis of carbon nanoclusters. The structure of the sample surface after sandblasting presents major depression by up to 25 μm with difficult to remove abrasive particles that prevents uniform distribution of the pre-catalyst for growth of carbon nanotubes. During the microarc oxidation is formed more favorable regular pore structure of the oxidized layer with a pore size of 0.2-2.0 μm , which is uniformly and tightly can be precipitated nanotubes. Formed amorphous layer of titanium dioxide with a thickness 9-15 μm contains phosphorus and calcium in the form of calcium titanate and titanium diphosphate. The pores formed in the oxide layer also contain carbon nanostructures, most will promote osseointegration of the implant.

The results are a step in the implementation of the project on creation of implants with carbon nanoclusters to improve fixing and proliferation of osteoblasts.

Keywords: biocompatibility, surface, titanium, sandblasting, microarc oxidation, structure, pores, electron microscopy, X-ray analysis, carbon nanotubes, fibers, particles, film, titanium oxide, implants.

Известно, что биоматериалы должны соответствовать трем основным критериям: 1) биофункциональность, т.е. соответствие физических и химических свойств замещаемым тканям; 2) биосовместимость, заключающаяся в отсутствии отрицательного взаимодействия материалов с биологической средой; 3) инертность по отношению к биологической среде или системе [1].

В последние годы использование материалов на основе углерода в медицинских целях становится все более распространенным. Углеродные материалы были созданы в качестве наиболее выгодных субстратов для крепления и роста нескольких типов клеток *in vitro* по

сравнению с титановыми и кобальтовыми сплавами, тефлоновыми, лавсановыми волокнами и полимерами [2]. Углеродные волокна и графитовые материалы – наиболее часто используемые материалы на основе углерода.

Анализ современной литературы показал, что очень ограниченное количество исследований *in vivo* направлено на изучение влияния структуры и ориентации углеродного материала на расположение остеобластических компонентов и протекание пролиферативных процессов. Ряд исследователей выявили закономерность, заключающуюся в изменении количества остеобластов в зависимости от шероховатости поверхности образцов [3–6]. В обзоре [7] особое внимание уделяется структуре и химии поверхности материала, обуславливающих локально-селективную адгезию и рост клеток, а также влиянию нано- и микро-масштабной шероховатости поверхности на поведение клеточных структур. Результаты исследований [4] показали, что все шероховатые поверхности гидроксиапатита, независимо от микротопографии, биосовместимы и обеспечивают закрепление остеобластов, пролиферацию и формирование коллагеновых волокон I типа.

По сравнению с титановыми сплавами наномасштабные углеродные волокна и наночастицы способствуют появлению наибольшего количества и росту остеобластов на поверхности имплантируемых материалов [8]. Кроме того, в работе [2] сообщается, что количество закрепленных гладкомышечных клеток, фибробластов и хондроцитов уменьшается с увеличением поверхностной энергии углеродных нановолокон или изменением химии углеродных нановолокон. Несмотря на то что графит и углеродные волокна являются химически инертными и биосовместимыми, все же имеются различия в их структуре, которые могут повлиять на их взаимодействие с окружающей средой.

Таким образом, подготовка поверхности, ее модифицирование с последующим формированием на ней углеродных кластерных структур является актуальной задачей и имеет определенные перспективы в применении таких материалов в имплантологии.

Цель настоящей работы заключалась в поиске и сравнительном анализе различных способов обработки титановых поверхностей для осаждения углеродных наноструктур, как перспективных биосовместимых материалов.

Методики эксперимента и исследований. В первой части эксперимента использована методика пескоструйной обработки титановых образцов из сплава ВТ1-0. Подготовка поверхности титановых образцов проведена посредством пескоструйной обработки на установке «Град» при давлении сжатого воздуха $2,5 \text{ кгс/см}^2$ в течение 2 и 4 мин с использованием абразивного материала (электрокорунд белый с зерном 0,6–0,9 мм, F36, ГОСТ Р 52381). Образцы фиксировались в парафиновом блоке для исключения воздействия частиц абразивного материала на боковые поверхности. После пескоструйной обработки образцы извлекались из парафинового блока, обезжиривались этанолом и подвергались травлению в 12,5%-ном растворе едкого натра на водяной бане в течение 60 мин для удаления остатков корунда с поверхности образцов. Для удаления остатков щелочи с поверхности образец промывался 10%-ным раствором азотной кислоты в дистиллированной воде, затем чистый образец высушивался при $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вторая часть эксперимента – обработка титановых образцов микродуговым оксидированием (МДО) состояла из следующих стадий [9–11]:

1. На стадии обычного анодирования существует прямой контакт раствора электролита с поверхностью тонкой диэлектрической пленки, в которой создается высокая напряженность электрического поля, обеспечивающая ионную проводимость в пленке и протекание окислительных процессов.

2. При определенной толщине пленки (0,5–1,0 мкм) возникает искрение с одновременным протеканием двух процессов: электрохимического окисления и разрыхления искрами образующейся пленки.

3. Микродуговое оксидирование для каждой конкретной комбинации металла и электролита осуществляется в определенной области значений напряжения и тока. При достижении некоторого предельного значения напряжения микродуговые разряды сменяются дугowymi.

Структуру поверхности изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Ultra 55 (Carl Zeiss), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 450 (Oxford Instruments).

Результаты и их обсуждение. Наиболее простым способом увеличения шероховатости и площади поверхности титана является пескоструйная обработка. В зависимости от скорости частиц и дли-

тельности обработки достигаются существенные изменения в микро-рельефе поверхности, вследствие абразивного действия частиц на подложку увеличивается удельная площадь поверхности.

Анализ структуры поверхности, выполненный с помощью сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, показал, что на поверхности обработанных образцов остаются частицы абразивного материала (рис. 1, таблица). Локально частицы, указанные на рис. 1 стрелками, расположены глубоко во впадинах и закреплены там достаточно жестко.

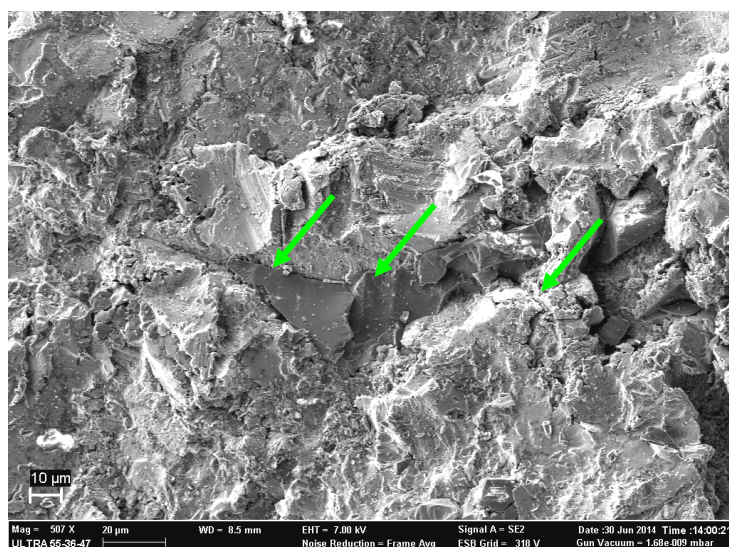


Рис. 1. Поверхность титанового образца после пескоструйной обработки

Химический состав абразивных частиц, мас. %

Спектр	O	Al
1	51,91	48,09
2	53,63	46,37
3	51,36	48,64

Данный метод позволяет только увеличить шероховатость, а поверхность впадин со средним размером 10–25 мкм представляет собой открытый металл, не защищенный оксидной пленкой. Кроме того, по-

верхность настолько хаотично разрушена, что наносимый раствор предкатализатора трудно распределить. Вследствие этого на такую поверхность сложно равномерно внедрить многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Наилучшей альтернативой указанному методу является метод микродугового оксидирования, который позволяет создавать на поверхности титановой подложки пористый слой оксида с постоянным размером пор. На рис. 2 представлена оксидированная поверхность титанового образца при различном увеличении.

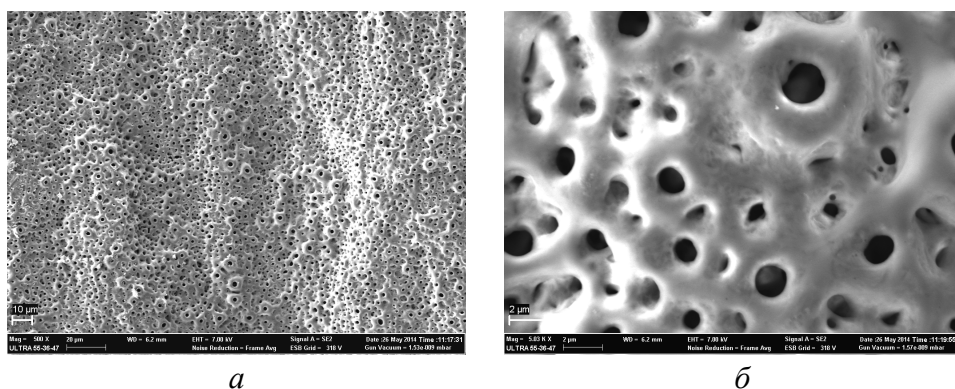


Рис. 2. Поверхность титанового образца после микродугового оксидирования:
a – 500; *б* – 5000

Из анализа оксидированной поверхности следует, что этот метод позволяет создавать сложную ячеистую систему пор размером 0,2–2,0 мкм, что способствует более равномерному распределению в последующем МУНТ по поверхности образца и большей адгезии трубок к внедряемой поверхности. Величина получаемых в результате обработки поверхностей измерялась по методу ВЕТ, который позволяет судить, насколько увеличилась площадь поверхности образца по сравнению с исходным (эталонным) образцом. После МДО поверхность образцов увеличилась в 1,67 раза.

Образованный с помощью МДО аморфный слой диоксида титана содержит фосфор и кальций в виде титаната кальция и дифосфата титана. Получаемая толщина аморфного слоя составляла 9–15 мкм. Установлено, что морфология получаемой поверхности практически не зависит от времени обработки.

Дальнейшие исследования по формированию углеродных наноструктур на обработанных поверхностях показали, что на образцах после пескоструйной обработки получено покрытие из агломерированных МУНТ диаметром 50–90 нм (рис. 3, *а*). Из электронно-микроскопического анализа следует, что агломерации содержат адсорбированный углерод и каталитические частицы металлов, а помимо МУНТ наблюдаются углеродные волокна пластинчатого типа. На образцах после МДО в наибольшей степени присутствуют МУНТ (рис. 3, *б*) диаметром порядка 60 нм.

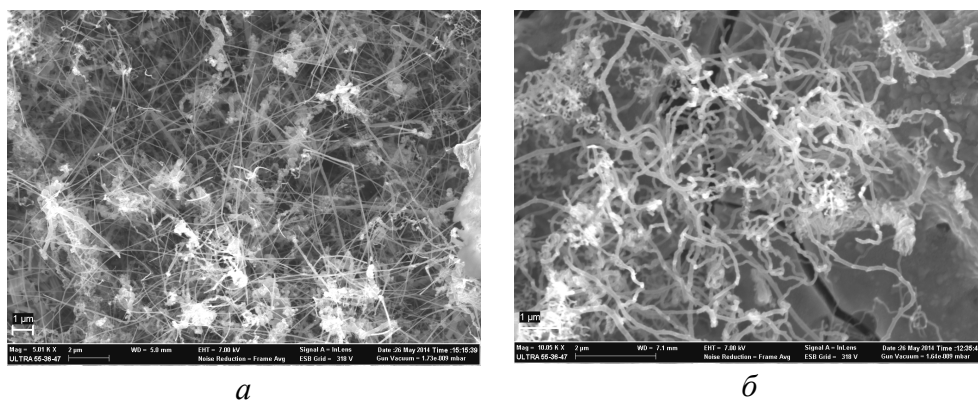


Рис. 3. Углеродные структуры, полученные на образцах после пескоструйной обработки (*а*) и микродугового оксидирования (*б*)

Поры, образованные в оксидном слое, также содержат углеродные наноструктуры, которые в наибольшей степени будут содействовать остеоинтеграции имплантата, выполненного из титана, так как порообразование увеличивает площадь поверхности, что способствует прочному сцеплению имплантата с живой тканью.

Таким образом, обработка титановых поверхностей имплантатов с использованием методов пескоструйной обработки, микродугового оксидирования с последующим осаждением на них углеродных наноструктур обеспечивает увеличение поверхности, что благоприятно для остеоинтеграции костных тканей. Результаты проведенного морфометрического анализа свидетельствуют о полноценности синтезированного слоя, сформированного на всех типах образцов.

После пескоструйной обработки обнаружены частицы абразивного материала, расположенные во впадинах титанового образца, что требует оптимизации в режимах данного метода для исключения ино-

родных фаз. Микродуговое оксидирование в большей степени обеспечивает развитие поверхности за счет формирования микро- и нанопористой структуры.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-96016 «Разработка функциональных биосовместимых материалов на основе нанокластеров углерода для применения в медицинской практике».

Список литературы

1. Silver F.H. Biomaterials, medical devices, and tissue engineering: an integrated approach. – London: Chapman & Hall, 1994. – 312 p.
2. Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts / R.L. Price [et al.] // J Biomed Mater Res. A. – 2004. – No. 70 (1). – P. 129–138.
3. Effect of titanium surface roughness on human osteoblast proliferation and gene expression in vitro / L. Marinucci [et al.] // Int J Oral Maxillofac Implants. – 2006. – No. 21 (5). – P. 719–725.
4. Große Holthaus M., Treccani L., Rezwan K. Osteoblast viability on hydroxyapatite with well-adjusted submicron and micron surface roughness as monitored by the proliferation reagent WST-1 // J Biomater Appl. – 2013. – Vol. 27, No. 7. – P. 791–800.
5. Effects of Implant Microtopography on Osteoblast Cell Attachment / J.C. Keller [et al.] // Implant Dentistry. – 2003. – No. 12. – P. 175–181.
6. Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients / T.P. Kunzler [et al.] // Biomaterials. – 2007. – No. 28. – P. 2175–2182.
7. Vandrovcová M., Bačáková L. Adhesion, Growth and Differentiation of Osteoblasts on Surface-Modified Materials Developed for Bone Implants // Physiol. Res. – 2011. – No. 60. – P. 403–417.
8. Carbon nanoparticles as substrates for cell adhesion and growth / L. Bačáková [et al.] // Nanoparticles: New Research / ed. by F. Columbus. – New York: Nova Science Publishers, 2008. – P. 39–107.
9. Нечаев Г.Н. Микродуговое оксидирование титановых сплавов в щелочных электролитах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 453–455.

10. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов [и др.]. – М.: Экомет, 2005. – 368 с.

11. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А.Г. Ракоч [и др.] // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 173–184.

References

1. Silver F.H. Biomaterials, medical devices, and tissue engineering: an integrated approach. *London: Chapman & Hall*, 1994. 312 p.

2. Price R.L., Ellison K., Haberstroh K.M., Webster T.J. Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts. *J. Biomed Mater Res. A.*, 2004, no. 70 (1), pp. 129-138.

3. Marinucci L., Balloni S., Becchetti E., Belcastro S., Guerra M., Calvitti M., Lilli C., Calvi E.M., Locci P. Effect of titanium surface roughness on human osteoblast proliferation and gene expression in vitro. *Inter J. Oral Maxillofac Implants*, 2006, no. 21 (5), pp. 719-725.

4. Große Holthaus M., Treccani L., Rezwani K. Osteoblast viability on hydroxyapatite with well-adjusted submicron and micron surface roughness as monitored by the proliferation reagent WST-1. *J. Biomater Appl.*, 2013, vol. 27, no. 7, pp. 791-800

5. Keller J.C., Schneider G.B., Stanford C.M., Kellogg B. Effects of Implant Microtopography on Osteoblast Cell Attachment. *Implant Dentistry*, 2003. no. 12, pp. 175-181.

6. Kunzler T.P., Drobek T., Schuler M., Spencer N.D. Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients. *Biomaterials*, 2007, no. 28, pp. 2175-2182.

7. Vandrovcová M., Bačáková L. Adhesion, Growth and Differentiation of Osteoblasts on Surface-Modified Materials Developed for Bone Implants. *Physiol. Res.*, 2011, no. 60, pp. 403-417.

8. Bačáková L., Grausová L., Vandrovcová M., Vacík J., Fraczek A., Blazewicz S., Kromka A., Vaněček M., Nesládek M., Kopeček M. Carbon nanoparticles as substrates for cell adhesion and growth. *In: Nanoparticles: New Research. F. Columbus (ed), Nova Science Publishers, New York*, 2008, pp. 39-107.

9. Nechaev G.N. Mikrodugovoe oksidirovanie titanovykh splavov v shchelochnykh elektrolitakh [Microarc oxidation of titanium alloys in

alkaline electrolytes]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 4, pp. 453-455.

10. Suminov I.V., Epel'fel'd A.V., Liudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. Mikrodogovoe oksidirovanie (teoriia, tekhnologiya, oborudovanie) [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. Moscow: Ekomet, 2005. 368 p.

11. Rakoch A.G., Khokhlov V.V., Bautin V.A., Lebedeva N.A., Magurova Iu.V., Bardin I.V. Model'nye predstavleniia o mekhanizme mikrodogovogo oksidirovaniia metallicheskih materialov i upravlenie etim protsessom [Model representation of the mechanism of microarc oxidation of metallic materials and the management of this process]. *Zashchita metallov*, 2006, vol. 42, no. 2, pp. 173-184.

Получено 06.05.2015

Никулин Сергей Михайлович (Пермь, Россия) – начальник лаборатории ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов»; e-mail: photoperm@yandex.ru.

Сметкин Андрей Алексеевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Асташина Наталья Борисовна (Пермь, Россия) – доктор медицинских наук, доцент кафедры «Ортопедическая стоматология» Пермского государственного медицинского университета им. академика Е.А. Вагнера; e-mail: astashina.nb@gmail.com.

Nikulin Sergey (Perm, Russian Federation) – Head of Laboratory, JSC “Ural Scientific Research Institute of Composite Materials”; e-mail: photoperm@yandex.ru.

Smetkin Andrey (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Docent, Department “Materials, Technologies and Design of Machines”, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Astashina Natalia (Perm, Russian Federation) – Doctor of Medicine, Docent, Department “Orthopaedic Dentistry”, E.A. Wagner’s Perm State Medical University; e-mail: astashina.nb@gmail.com.