

2. В работе разработан режим плазменного напыления, который обеспечивает формирование многослойного покрытия путем распыления частиц разного гранулометрического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №06-04-90812 Мол_а.

Литература

1. Калита В.И., Соколов В.Н., Парамонов В.А. Трехмерные капиллярно-пористые покрытия // Физика и химия обработки материалов, 2000, №4. – С. 55-61.
2. Кулаичев А.П. Методы и средства анализа данных в среде Windows. Stadia 6.0. – М.: Информатика и компьютеры, 1996. – 257 с.
3. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
4. Нанесение покрытий плазмой. / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белащенко и др. – М.: Наука, 1990. – 408 с.

УДК 669.295: 615.46

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОРИСТЫХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чл.-корр. РАН А.А. Ильин, к.т.н., доц. С.В. Скворцова, Ю.В. Чернышова,
к.т.н. М.Б. Афонина

Проведены сравнительные исследования электрохимической коррозии медицинских имплантатов из титана, никелида титана и нержавеющей стали. Показано, что при одной и той же пористости имплантаты из титана имеют более высокую коррозионную стойкость, чем пористые имплантаты из никелида титана и нержавеющей стали.

Comparative researches of electrochemical corrosion of medical implants from titanium, titanium nickelide and stainless steel are carried out. It is shown that at the same porosity implants from titanium possess higher corrosion resistance than porous implants from titanium nickelide and stainless steel.

В последнее время для замещения дефектов костных и хрящевых структур опорно-двигательного аппарата человека некоторые хирурги применяют пористые имплантаты из никелида титана. Предпосылкой применения пористого никелида титана является предположение разработчиков таких имплантатов [1] об усилении эффекта сверхупругости, который проявляют компактные образцы из никелида титана, и приближение жесткости пористых имплантатов к жесткости костных и хрящевых структур. Однако при этом абсолютно игнорируется тот факт, что никелид титана проявляет достаточно высокие антикоррозионные свойства для использования в качестве биоматериалов только при высоком качестве поверхности имплантатов [2, 3]. В то же время наши результаты [4], и данные работ зарубежных исследований [3] свидетельствуют о резком падении коррозионной стойкости при повышении степени шероховатости поверхности образцов из никелида титана. Поэтому в работе была поставлена

задача провести сравнительные исследования коррозионной стойкости пористых имплантатов из никелида титана, титана и нержавеющей стали.

Исследования проводили по следующей методике. В качестве исходных материалов использовали проволоку диаметром 1,0 мм из никелида титана (сплав марки ТН1 с содержанием никеля 55,6% по массе), титана марки ВТ1-0 и нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Из проволоки трех материалов по методике, изложенной в работе [5], были изготовлены образцы (имплантаты) одинаковых геометрических размеров, с одинаковым размером открытых пор (1 мм) и одинаковой пористостью (55 %). Эти образцы были использованы для исследования влияния природы материала на коррозионную стойкость готовой конструкции (имплантата). Кроме того, были приготовлены компактные провололочные образцы с состоянием поверхности таким же, как у заготовок для приготовления пористых имплантатов. Анодные характеристики, полученные для этих образцов, были далее использованы для теоретической оценки вольт-амперных характеристик пористых имплантатов по известной площади поверхности имплантата, находящегося в контакте с электролитом.

Исследования проводили в 1 % водном растворе NaCl (раствор Рингера) при температуре 37 ± 1 °С в условиях естественной аэрации. Каждый из образцов перед началом анодной поляризации не менее 1 ч выдерживали в испытательном растворе до достижения стационарного значения потенциала. Предварительную оценку коррозионной стойкости исследуемых образцов осуществляли на основании кривых, характеризующих изменение потенциала образцов во времени (хронограмм потенциалов), которые приведены на рис. 1.

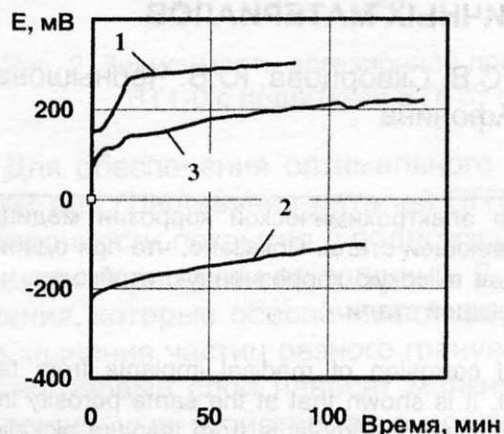


Рис. 1. Хронограммы потенциалов провололочных образцов в 1% - ном водном растворе NaCl, полученные до начала анодной поляризации:

1 – ВТ1-0, 2 – ТН1, 3 – 12Х18Н10Т

Для всех исследуемых образцов полученные кривые имеют аналогичный характер: с течением времени потенциал образцов увеличивается. Такой характер зависимости потенциала от времени свидетельствует о росте защитной пленки на поверхности образцов.

Анодную поляризацию образцов осуществляли потенциодинамическим методом. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод, затем значения потенциалов исследуемых образцов пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода.

По заданным величинам потенциала и полученным значениям анодного тока (I) строили анодные поляризационные кривые, затем определяли электрохимические характеристики образцов (табл. 1).

Таблица 1

Электрохимические характеристики провололочных образцов в 1%-ном водном растворе NaCl

Сплав	$E_{ст}$, мВ	$E_{по}$, мВ	ΔE , мВ	I , мкА
ВТ1-0	+303	+1697	2000	$1,2 \cdot 10^{-2} \div 3,2 \cdot 10^{-1}$
ТН1	-102	+1100	1202	$1,9 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-1}$
12Х18Н109	+220	+470	250	$7,5 \cdot 10^{-2} \div 1,3 \cdot 10^{-1}$

Коррозионную стойкость образцов оценивали, сравнивая анодные токи в пассивной области, а также потенциалы питтингообразования ($E_{по}$) и стационарные потенциалы ($E_{ст}$). По разнице между этими потенциалами (ΔE) можно судить о коррозионной стойкости материала: чем эта разница больше, тем выше коррозионная стойкость материала в данной среде (см. табл.1).

На следующем этапе работы было исследовано коррозионное поведение конструкций с регламентированной пористостью (имплантатов), которые были получены из проволоки сплавов ВТ1-0, ТН1 (Ti –55,6%Ni) и нержавеющей стали.

Коррозионные свойства исследуемых пористых конструкций предварительно оценивали на основании хронограмм потенциалов (рис. 2), полученных до начала анодной поляризации, затем получали анодные поляризационные кривые.

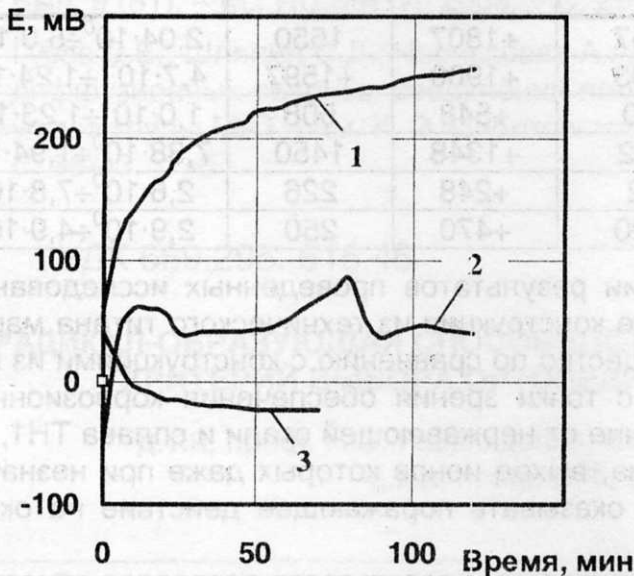


Рис. 2. Хронограммы потенциалов пористых имплантатов в 1% - ном водном растворе NaCl, полученные до начала анодной поляризации:

1 – ВТ1-0, 2 – ТН1, 3 – 12Х18Н10Т

пленки на их поверхности и повышении ее защитных свойств.

Сравнительный анализ анодных потенциодинамических кривых показал (табл. 2), что наименьшей коррозионной стойкостью обладают пористые конструкции из стали 12Х18Н10Т. Для них стационарный потенциал составляет -22 мВ, величина тока в пассивной области лежит в пределах $2,6 \cdot 10^0 \div 7,8 \cdot 10^0$ мкА (табл. 2). При этом область пассивного состояния очень непродолжительна - уже при +248 мВ наблюдается резкое увеличение анодного тока, что свидетельствует о пробое оксидной пленки.

По сравнению с пористыми конструкциями из стали коррозионная стойкость пористых конструкций из сплава ТН1 несколько выше: они имеют более положительный стационарный потенциал, который составляет около +40 мВ. Величина тока пассивной области для них лежит в пределах $1 \cdot 10^1 \div 1,23 \cdot 10^1$ мкА. Продолжительность пассивной области по сравнению со стальными конструкциями также несколько увеличивается – пассивное состояние сохраняется до +548 мВ.

Для пористых конструкций из титана величина тока пассивной области лежит в пределах $2,04 \cdot 10^0 \div 5,0 \cdot 10^0$ мкА, при этом наблюдается значительное возрастание стационарного потенциала и увеличение продолжительности пассивной области по сравнению с остальными исследуемыми конструкциями.

Наблюдаемое смещение потенциала пористых стальных конструкций в отрицательную область свидетельствует о повреждении оксидной пленки на их поверхности вскоре после погружения в раствор. Для пористых конструкций из сплава ТН1 изменение потенциала носит не однозначный характер – возрастание потенциала говорит об утолщении оксидной пленки на их поверхности, а скачкообразное изменение потенциала свидетельствует о склонности к питтинговой коррозии. Монотонное возрастание потенциала пористых конструкций из титана свидетельствует об утолщении оксидной

Стационарный потенциал титановых конструкций составляет +257 мВ, а пассивное состояние сохраняется до +1900 мВ., т.е. потенциал пробоя в 7 раз превышает значение стационарного потенциала, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости конструкций из титана по сравнению с конструкциями из нержавеющей стали и сплава ТН1.

Таблица 2

Электрохимические характеристики пористых конструкций (имплантатов) в 1%-ном водном растворе NaCl

Сплав	Пористый образец (имплантат)	$E_{ст}$, мВ	$E_{по}$, мВ	ΔE , мВ	I , мкА
BT1-0	эксперимент	+257	+1807	1550	$2,04 \cdot 10^0 \div 5,0 \cdot 10^0$
	расчет	+303	+1900	+1597	$4,7 \cdot 10^{-1} \div 1,24 \cdot 10^1$
TiNi	эксперимент	+40	+548	508	$1,0 \cdot 10^1 \div 1,23 \cdot 10^1$
	расчет	-102	+1348	1450	$7,38 \cdot 10^0 \div 1,94 \cdot 10^1$
12X18H109	эксперимент	-22	+248	226	$2,6 \cdot 10^0 \div 7,8 \cdot 10^0$
	расчет	+220	+470	250	$2,9 \cdot 10^0 \div 4,9 \cdot 10^0$

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что пористые конструкции из технического титана марки BT1-0 имеют несомненное преимущество по сравнению с конструкциями из нержавеющей стали и сплава ТН1 с точки зрения обеспечения коррозионной стойкости. К тому же, титан, в отличие от нержавеющей стали и сплава ТН1, не содержит токсичных никеля и хрома, выход ионов которых даже при незначительной скорости коррозии может оказывать поражающее действие на окружающие ткани.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет отметить следующий важный экспериментальный факт. Пористые имплантаты из титана имеют наиболее высокую коррозионную стойкость не только при электрохимической коррозии, но и при других видах коррозии, в частности щелевой коррозии. Об отсутствии щелевой коррозии в пористых имплантатах из титана свидетельствует совпадение электрохимических характеристик, определенных экспериментально и рассчитанных теоретически из закона аддитивности. В то же время для пористых образцов из никелида титана наблюдается существенное отличие экспериментальных значений электрохимических характеристик от рассчитанных, что обусловлено, на наш взгляд, дополнительным вкладом в общую коррозию других видов коррозии. В частности, из-за образования дополнительных поверхностей раздела существенный вклад может вносить «щелевая» коррозия. Существенное увеличение тока коррозии при испытании пористых имплантатов из никелида титана по сравнению с титановыми имплантатами позволяет рекомендовать для пористых имплантатов длительного использования в качестве материала только титан.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №06-04-90812 Мол_а).

Литература

1. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. / В.Э. Гюнтер, Г.Ц. Дамбаев, П.Г. Сысолятин и др. – Томск: ТГУ, 1998. – 486 с.

2. Trigwell S., Selvaduray G. Effects of surface finish on the corrosion of NiTi alloy for biomedical applications. / The Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, USA, 1997. – P. 383-388.
3. Abiko Y., Sachdeva R., Endo K., Araki Y., Kaku T., Ohno H. Corrosion resistance and biological evaluation of Ni-Ti alloys with varied surface textures. / The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, USA, 1994. – P. 203-208.
4. Скворцова С. В., Чернышова Ю.В., Карпов В.Н., Карцева А.А. Исследование влияния шероховатости поверхности на коррозионную стойкость сплавов на основе никелида титана. / Научные труды МАТИ им. К. Э. Циолковского. Вып. 9 (81). – М.: ИЦ МАТИ, 2005. – С. 29-32.
5. Гусев Д.Е., Шляпин С.Д., Чернышова А.А. Исследование структуры и свойств диффузионных сварных соединений полуфабрикатов из сплава ВТ1-0. / Научные труды МАТИ им. К. Э. Циолковского. Вып. 6 (78).– М.: ЛАТМЭС, 2003.– С. 38-43.

УДК 669.295: 615.46

РАДИКАЛ-ОБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЧАСТИЦ ИЗНОСА – ВАЖНЫЙ КРИТЕРИЙ ВЫБОРА ОРТОПЕДИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

д.т.н, проф. Н.С. Гаврюшенко, к.б.н., с.н.с. В.Г. Булгаков,
д.х.н, проф. В.Ф. Цепалов

В модельных опытах изучена радикал-образующая способность частиц износа ортопедических сплавов и керамики. Установлено, что частицы износа различных ортопедических сплавов катализируют окисление кумола, причем частицы кобальтового сплава значительно активней частиц нержавеющей стали и титанового сплава. Частицы корундовой керамики не инициируют окисление кумола. При хранении частиц их радикал-образующая способность значительно снижается.

The radical-formation ability of the wear particles of orthopedic alloys and ceramics were studied using the model experiments. Wear particles of different alloys were found to catalyze the oxidation of cumene with cobalt-chromium-molybdenum particles being much more active than stainless steel and titanium-aluminum-vanadium particles. Ceramic particles do not initiate cumene oxidation. At storage of particles their radical - formation ability is considerably reduced.

Введение

Усиление свободнорадикальных процессов при эндопротезировании суставов вследствие воспалительной реакции иммунных клеток на частицы износа имплантатов является хорошо установленным фактом [1,2]. Известно также, что ионы металлов, входящих в состав ортопедических сплавов (Ni, Co, Cr, Fe), способны генерировать радикалы кислорода [3, 4]. Кроме того, наличие трущихся поверхностей в конструкциях эндопротезов суставов делает возможным возникновение свободных радикалов в ходе трибохимических реакций. В условиях высоких давлений и температур, возникающих при соударении микроне-

ФГУ «Центральный научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова», Москва, Россия

Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия