

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Исследования влияния биосовместимых соединений,
применяемых в ортопедии, на живой организм**

Студент	<u>К.А.Мхоян</u> (И.О. Фамилия)	_____
Руководитель	<u>В.С.Гончаров</u> (И.О. Фамилия)	_____
Консультант	<u>Н.В.Яценко</u> (И.О. Фамилия)	_____

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение»

к.п.н., доцент, М.В.Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Завкафедрой «РПиР»
М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
«26» января 2017 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент: Мхоян Кристине Амазасповна

1. Тема: Исследования влияния биосовместимых соединений применяемых в ортопедии на живой организм
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 14.06.2017г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1 Научные труды Самарского медицинского университета, фонд научной библиотеки ТГУ, источники интернет, научные труды Гончарова В.С., материалы научного отчёта по биосовместимым покрытиям, техническое задание медицинских учреждений.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1 Теория анализа взаимодействия химических элементов и металлов на организм человека.
 - 4.2 Технология протезирования и влияние применяемых при этом материалов на здоровье человека.
 - 4.3 Исследовательская часть.
 - 4.4 Сравнительный анализ способов получения безопасных биосовместимых материалов и покрытий и их практическое применение в медицине.
 - 4.5 Исследование биосовместимости соединений имплантата и живого организма.

5. Дата выдачи задания «26» января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

В.С. Гончаров

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

К.А. Мхоян

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
выполнения бакалаврской работы

Студента: Мхоян Кристине Амазасповна

по теме: Исследования влияния биосовместимых соединений применяемых в ортопедии на живой организм

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	14.05.2017	14.05.2017		
Теоретический анализ, безопасности материалов на организм человека, биосовместимость	16.05.2017	20.05.2017		
Экспериментальная часть	25.05.2017	25.05.2017		
Сравнительный анализ способов получения безопасных биосовместимых материалов и использование в медицине Разработка технологических решений по созданию безопасных материалов с биосовместимыми покрытиями	28.05.2017	28.05.2017		

Заключение	31.05.2017	31.05.2017		
------------	------------	------------	--	--

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

В.С. Гончаров

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

К.А. Мхоян

(И.О. Фамилия)

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

КФ – кальций-фосфор

КПП — катодное падение потенциала

КП – катодный потенциал

МДО – микродуговое оксидирование

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Мхоян К.А.

Тема работы: Исследования влияния биосовместимых соединений применяемых в ортопедии на живой организм.

Научный руководитель: Гончаров В.С.

Цель бакалаврской работы – Снижение вредных воздействий металлосодержащих ортопедических материалов на живой организм, на основе разработки технологии получения биосовместимых защитных покрытий.

Существующие и применяемые в ортопедии импланты, могут вызвать токсичные эффекты и приводить к различным нарушениям жизнедеятельности организма, так как содержат токсичные металлы и другие вредные химические вещества.

Для улучшения биосовместимости веществ в данной бакалаврской работе рассматриваются наиболее совместные биоматериалы, которые позволяют предложить метод получения биосовместимых покрытий, имеющие преимущества такие как, высокую прочность, пластичность, твердость, вязкость разрушения, коррозионную стойкость и безопасность для человека.

Бакалаврская работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка используемых источников.

В литературно патентном поиске рассмотрен теоретический анализ, безопасности материалов на организм человека. Химический состав и токсичность соединения в пищевой промышленности.

В экспериментальной части рассмотрен, сравнительный анализ способов получения безопасных биосовместимых материалов и использование в медицине, разработка технологических решений по созданию безопасных материалов с биосовместимыми покрытиями.

Заключение содержит основные выводы о проделанной работе.

ABSTRACT

The title of the work is «Studies Affect the Biocompatible Compounds Used in Orthopedics and the Food Industry on a Living Organism».

The aim of the work is to reduce the harmful effects of metal-containing orthopedic materials on a living organism, based on the development of technology for obtaining biocompatible protective coatings.

Existing and used in orthopedics materials, can cause toxic effects and lead to various disabilities of the body, as they contain toxic metals and other harmful chemicals.

To improve the biocompatibility of substances in this graduation work, the most common biomaterials are considered, which will offer a method for obtaining biocompatible coatings, having advantages such as high strength, ductility, hardness, fracture toughness, corrosion resistance and human safety.

The work consists of introduction, two chapters, conclusion, a list of sources used.

In the literary patent search we study a theoretical analysis of the safety of materials on the human body and chemical composition and toxicity of the compound in the food industry.

In the experimental part we present a comparative analysis of methods for obtaining safe biocompatible materials and analysis in medicine, development of technological solutions for the creation of safe materials with biocompatible coatings.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1.АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖИВОЙ ОРГАНИЗМ.....	12
1.1 Анализ безопасности материалов на организм человека.....	12
1.2. Особенности химического состава и токсичных свойств ортопедических материалов.....	15
1.2.1 Свойства титана как биоматериал для имплантатов.....	18
1.3 Биосовместимые материалы и методы их получения.....	22
1.4 Химический состав и токсичность соединений в пищевой промышленности	26
1.4.1 Токсичное влияние керамики на человека.....	27
1.4.2 Алюминиевая посуда ее вред для организма.....	29
1.4.3 Влияние нержавеющей стали на организм человека.....	31
2.ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОДБОРУ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ.....	35
2.1 Сравнительный анализ способов получения безопасных биосовместимых материалов и их использование в медицине.....	35
2.1.1 Материалы и методы.....	36
2.1.2 Получение новых материалов нанесения покрытий.....	37
2.2 Способ изоляции токсичных материалов в результате нанесения многослойного покрытия.....	44
2.3 Примеры получения ионно-плазменных покрытий на основе нитридов титана и циркония в ортопедии.....	51
2.4 Разработка технологических решений по созданию безопасных материалов с биосовместимыми покрытиями.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	58

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование ортопедических имплантов для замены тазобедренных и коленных суставов стимулировало интерес и заботу о хронических, долгосрочных последствиях используемых материалов. Поэтому сейчас основное внимание уделяется о неблагоприятных биологических реакциях и последствиях на частицы металлов от ортопедических имплантатов.

Безопасность имплантатов применяемых в ортопедии и зубном протезировании актуальная проблема, которая требует поиска новых подходов и технологических решений.

Анализ проблемы показал, опасным для организма человека является состав материала. Которые содержат вредные химические вещества, такие как тяжелые металлы, которые разрушают кости, вызывают патологические изменения в организме человека.

В данной работе решением этой проблемы будет создание новых имплантов из безопасных материалов, обладающих повышенной прочностью, механическими свойствами и биосовместимостью с живыми организмами. Анализ способов и методов получения таких материалов, позволит выделить, как наиболее перспективный способ нанесения на существующие импланты, биосовместимых защитных покрытий без вредных элементов и соединений для здоровья человека.

Цель работы: снижение вредных воздействий металлосодержащих ортопедических материалов на живой организм, на основе разработки технологии получения биосовместимых защитных покрытий.

Задачи работы:

1. Провести сравнительный анализ способов получения безопасных биосовместимых материалов и их использование в медицине.

2. Привести примеры получения ионно-плазменных покрытий на основе нитридов титана и циркония в ортопедии.

3. Исследовать разработку технологических решений по созданию безопасных материалов с биосовместимыми покрытиями.

1. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖИВОЙ ОРГАНИЗМ

1.1 Анализ безопасности материалов на организм человека

За последние 30 лет ортопедическая хирургия улучшала жизнь миллионов людей, восстанавливая их мобильность, облегчая боль и в конечном итоге предоставляя им лучшее качество жизни. Основным ортопедическим имплантом, изготовленным из химических соединений, являются протезы, для замены артритных суставов и устройства, для фиксации переломов и стабилизации позвоночника. Совместная замена и, в частности, замена колена и тазобедренного сустава, возможно, показали наибольшие успехи в плане инвестиций, исследований и клинических результатов. Замена протезного сустава оказалась очень надежной, даже в долгосрочной перспективе. Однако, несмотря на успех этого типа операции, все еще остается потребность улучшить биосовместимость с живым организмом. Нуждаемость в ортопедии с каждым годом возрастает, что требует более длительных в использовании имплантов, а осложнения и побочные эффекты нередки и часто требуют замены протеза. Кроме того, общепризнанно, что в течение 15-20 лет после операции асептическое ослабление имплантатов практически неизбежно. Если инфекция исключена, наиболее частым осложнением, связанным с заменой суставов, является ухудшение протезных компонентов и получение биологической реакции организма на материал, высвобождаемый имплантом [12].

Таким образом, образование износа и последующая тканевая реакция на эти обломки оказывают фундаментальное влияние на долговечность общих суставных пластик. Хотя неблагоприятные реакции на материал относительно редки, если учесть огромное количество протезов, имплантированных до настоящего времени, и сотни тысяч новых протезов, имплантированных каждый год, проблема может потенциально возрастать.

Ситуация стала более актуальной с увеличением числа сообщений о побочных эффектах, связанных с выпуском ионов металлов от некоторых типов протезов тазобедренного сустава, в частности тех, которые имеют прямой контакт между двумя компонентами металлического соединения. Поскольку эти протезы обладают особенно хорошими механическими характеристиками, они широко используются в течение последних нескольких лет, особенно у более молодых пациентов [15].

В то время как побочные реакции на металлы в течение многих лет изучались патологоанатомами, токсикологами врачами и дерматологами, исследования начались сравнительно недавно в ортопедии, и поэтому результаты ограничены. Токсичность мелких частиц износа металла и связанных с ними продуктов коррозии остается неясной, а так же в отношении влияния ионов металлов на костные клетки и резорбцию кости. В свете отсутствия данных и возникающих проблем в области ортопедических имплантов, я провела обзор литературы о неблагоприятных последствиях выброса ионов металлов.

Цель этого обзора – предоставить информацию о влиянии ионов-металлов на здоровье человека [4].

Основная характеристика, требуемая биоматериалами, если они должны использоваться в ортопедической хирургии, заключается в том, что они устойчивы к повторяющимся механическим нагрузкам. Металлы в большей степени, чем керамика и полимеры отвечают этому основному требованию [5].

Среди используемых в настоящее время ортопедических биологически совместных материалов, только металлы обеспечивают сочетание дополнительных преимуществ: высокую прочность, пластичность, прочность, твердость, вязкость разрушения, коррозионную стойкость, однако не всегда обладают биологической совместимостью. Несмотря на то, что в первоначальных конструкциях протезов использовалась нержавеющая сталь,

на протяжении многих лет металлические сплавы, разработанные в авиационной и морской промышленности, были приняты для использования в ортопедии [20].

Три основных сплава металлов, используемых при производстве совместных протезов, следующие:

- сплавы на основе нержавеющей стали;
- кобальтовые сплавы;
- титановых сплавов.

Каждый из этих сплавов имеет свои особые свойства, жесткость и пластичность. Их высокая устойчивость к коррозии, сделала их особенно подходящими для использования при изготовлении ортопедических имплантов (Рисунок 1.1). Но все они характеризуются токсичностью и вредным воздействием на организм человека. Необходим поиск новых способов получения материалов биосовместимых и безопасных для здоровья человека [39].

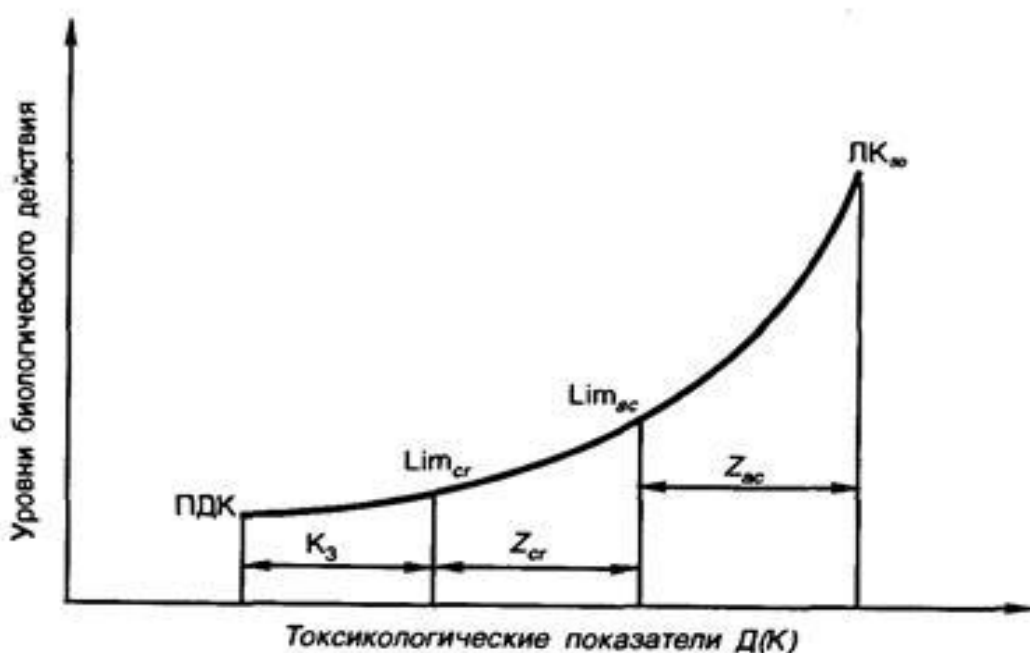


Рисунок 1.1 - Зависимость биологического действия от токсикологических показателей

Согласно ГОСТ 12.1.007-76 "ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности."

По степени воздействия на организм вредные вещества подразделяются на четыре класса опасности:

- 1)чрезвычайно опасные;
- 2)высоко опасные;
- 3)умеренно опасные;
- 4)малоопасные. [47].

1.2. Особенности химического состава и токсичных свойств ортопедических материалов

Наиболее широко применяемыми металлическими имплантатами являются хромо- кобальт- молибденовый и кобальт- никель- хром- молибденовый, затем титановые сплавы и недавно новые сплавы циркония и тантала. Это может объяснять тот факт, что опубликовано еще много исследований о влиянии хрома и кобальта, чем на эффекты других ионов [61].

Ортопедические биоматериалы связаны с местными и отдаленными неблагоприятными тканевыми реакциями. Как правило, эти побочные эффекты нейтрально взаимодействуют продуктами деградации имплантированных материалов, которые в основном обусловлены износом и коррозией. Этот мусор может присутствовать в различных формах таких как, свободные металлические ионы, коллоидные комплексы, неорганические соли металлов, оксиды, органические формы, и наконец, изнашивание частиц. Частицы мусора имеют очень большую площадь поверхности, с которой можно взаимодействовать с окружающими тканями, и это подтверждается хронически повышенными уровнями содержания металлов в сыворотке и моче, обнаруженной у пациентов, получивших металлический имплантат. Частицы мусора, которые генерируются износ, фрагментации и

неизбежны при имплантации протеза, могут вызвать воспалительную реакцию в некоторых случаях. Это, в определенный момент, способствует ответу грануляционной ткани чужеродного тела, способному вторгаться в границу между костью и имплантатом. Это приводит к прогрессивному локальному рассасыванию всех элементов костной ткани [57].

Таким образом, то время как полиэтилен разлагается только износ, металлические сплавы, используемые в ортопедических имплантатах, также ухудшаются вследствие коррозии или комбинации износа и коррозии. В двух материалах, расположенных вместе под нагрузкой, развиваются электро-регуляторные и атомно-связывающие взаимодействия в области контакта. Когда поверхности скользят друг к другу, эти реакции разрушаются, и образуются частицы материала (износ). Эти частицы могут прикрепляться к встречной поверхности, оставаться между двумя поверхностями или рассеиваться в системе хозяина. Скорость изнашивания во многом зависит от силы контакта между двумя поверхностями и расстоянием скольжения, таким образом, увеличивается с физической нагрузкой, увеличением массы, большими имплантатами и шероховатостью поверхности имплантата. Каждый шаг, который принимает пациент, создает цикл нагрузки, может потенциально вызвать износ опорных поверхностей даже при оптимальном и имплантированном протезе [53].

Все металлические поверхности подвергаются электрохимической коррозии, что снижает структурную целостность имплантата и высвобождает продукты деградации, которые потенциально токсичны для хозяина. Механизм коррозии представляет собой, по существу, гальванический эффект, основанный на термодинамических движущих силах, которые вызывают реакцию окисления-восстановления. Каждый металл имеет свою реакционную способность к окислению, а воздействие металла на органические жидкости приводит к обмену электронов и ионов (катионов) на

основе градиента от металла к раствору, тогда как анионы кислорода из водного раствора склонны мигрировать в имплант [37].

Основными продуктами деградации металла являются оксиды металлов и гидроксилы, которые можно найти в густой эластичной массе, заполняющей полость сустава. По сравнению с полиэтиленовым отходом частицы металла заметно меньше (<50 нм против> 0,1 мкм) и более многочисленны (до 13 500 раз). Металл Co, по токсичности может влиять на многие органы и вызывать различные типы симптомов, таких как, неврологические (шум в ушах, головокружение, глухота, слепота, судороги), кардиологическая, гематологические и эндокринная. Металл Cr, по-видимому, менее цитотоксичен, но более генотоксичен, чем Co. Он индуцирует повреждение трубчатых некрозов и интерстициальных клеток, что может привести к нарушению функционирования почек. Также были описаны потенциально тяжелые поражения печени, с гепатоцеллюлярным некрозом и, возможно, с распространенной внутрисосудистой коагуляцией. Как отмечено в экспериментальных исследованиях, Cr может конкурировать с Fe вызывая анемию. Хроническое воздействие Cr оказывает пагубное влияние на плодovitость мужчин и женщин в результате снижения производства спермы и ухудшения качества спермы и яйцеклетки. Накопление Al в головном мозге было сообщено как возможная причина болезни Паркинсона, диализной энцефалопатии и болезни Альцгеймера. Хроническое воздействие Al связано с остеомалацией, патологическими переломами, нарушением костного моделирования, изменением реакции на витамин D и проксимальной [53].

Гистологические исследования, проведенные на мягких тканях имплантата, взятых в момент извлечения оборудования, показали воспалительный ответ вокруг имплантата. При наличии относительно больших частиц отходов реакция в основном связана с макрофагами. В случае небольших нано- частиц воспалительный процесс, по-видимому, является

более связанной с клеткой реакцией большой чувствительности. Пациенты с ортопедическими имплантатами из металла не только повышали концентрации Co и Cr в сыворотке, но также значительно повышали реактивность лимфоцитов до Co и Ni. Реактивность лимфоцитов еще выше у пациентов с артроимплантом тазобедренного сустава, подтверждая гипотезу о том, что реакционная способность, индуцированная лимфоцитом, увеличивается с увеличением воздействия металла [48].

1.2.1 Свойства титана как биоматериал для имплантатов

Идеальный биоматериал должен обладать высокой биосовместимостью и не вызывать отторжения при взаимодействии с тканью. Кроме того, он должен иметь плотность, такую же низкую, как и у кости, обладать высокой механической прочностью и усталостным сопротивлением, низким модулем упругости и хорошей износостойкостью. Очень сложно объединить все эти свойства только в одном материале.

Некоторые металлы используются в качестве биоматериалов из-за их превосходных механических свойств и хорошей, думаю удовлетворительной биосовместимостью. Поскольку металлические связи в этих материалах существенно не направлены, положение ионов металлов может быть изменено без разрушения кристаллической структуры, в результате чего получается пластически деформируемое твердое вещество.

Основным недостатком металлов является его коррозионная тенденция. Большинство металлов могут переноситься только человеческим телом. Последствиями коррозии являются распад материального импланта, который ослабит имплант, а так же вызовет вредное воздействие продуктов коррозии на ткани организмов и окружающую среду.

Некоторые металлы используются в качестве пассивных заменителей для замены твердых тканей, таких как общее бедро и коленные суставы, средства для заживления трещин в виде костных пластин и винтов, устройства для фиксации позвоночника и зубные имплантаты. Некоторые

металлические сплавы используются для более активных ролей, такие как сосудистые стенты и ортодонтические арки.

- Нержавеющая сталь
- Сплавы на основе кобальта
- Сплавы титана
- Специальные металлические сплавы

Примеры стандартов ASTM для некоторых из этих металлических биоматериалов приведены в таблице 1.

Первый металлический сплав, разработанный специально для человека, был «ванадиевой сталью», но он больше не использовался в имплантах, потому что его коррозионная стойкость очень высокая и вызывает опасность для организма. Позже в 1950-х годах, сталь 316L с очень низким содержанием углерода из нержавеющей стали был введен и широко используется для изготовления имплантов. Этот сплав очень хорошо устойчив к хлоридным растворам.

Литейный сплав CoCrMo используется в течение многих десятилетий в стоматологии и, относительно в последнее время, при создании искусственных суставов. Кованный сплав CoNiCrMo является относительно новым, теперь используется для изготовления протезов для сильно нагруженных суставов, таких как колено и бедро. Оба сплава обладают отличной коррозионной стойкостью.

Попытки использовать титан для изготовления имплантов датируются концом 1930-х годов. Было установлено, что титан наиболее биосовместим с организмом человека, чем нержавеющие стали и сплавы кобальта. Легкость и механико-химические свойства титана являются характерными особенностями применения в имплантах.

Титан был признан единственным металлическим биоматериалом для интеграции импланта в костную ткань. Также, были предположения о

введении кальция и фосфора, из-за медленного гидратированного оксида титана на поверхности титанового имплантата.

Таблица 1 – Примеры металлических биоматериалов

Обозначение материала	Общее название	Стандарт ASTM F	Влияние на организм
Нержавеющая сталь Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo	316L из нержавеющей стали	ASTM F 138	вреден
Сплавы на основе кобальта Co-28Cr-6Mo Co-35Ni-20Cr-10Mo	CoCrMo Кованое CoNiCrMo	ASTM F 75 ASTM F 572	вреден
Титановые сплавы Ti CP (класс 1-4) Ti-6Al-4V ELI	Коммерчески чистый Ti Ti6Al4V	ASTM F 67 ASTM F 136	токсичен
Специальные металлические сплавы Ta Ni-45Ti	Нелегированный тантал нитиноловая	ASTM F 560 ASTM F 2063	Мало токсичен

Коммерчески чистый титан (Ti CP) и Ti-6Al-4V (ELI) являются двумя наиболее распространенными биоматериалами для имплантата из титанового основания. Эти материалы классифицируются как биологически инертные биоматериалы. Таким образом, они остаются практически неизменными при имплантировании человеческого тела. Человеческий организм способен распознавать эти материалы как чужие и пытается изолировать их, заключая его в фиброзные ткани. Однако они не подвергаются к реакций и хорошо переносятся тканями человека.

Эти металлы не вызывают аллергических реакций, таких как наблюдается с некоторыми из нержавеющей сталей, которые вызвали гиперчувствительность никеля в окружающих тканях.

Титан светлый, с плотностью 4,5 г / см³. Ti CP составляет 98,9 - 99,6% Ti, с содержанием кислорода, придают элементу прочность на растяжение (Таблица 2). Элементы находящийся в промежутке между соседними тканями (С или О) укрепляют металл за счет упрочнения твердым раствором азота, имеющим примерно в два раза больше твердости.

Таблица 2 – Химический состав сплавов Ti CP (ASTM F 67) и Ti6Al4V (ASTM F 136)

Элементы	Класс-1	Класс-2	Класс-3	Класс-4	Ti6Al4V _a
N	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
H	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
O	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Ti	баланс	баланс	баланс	баланс	

Алюминий 6%, ванадий 4%

Сплав Ti6Al4V широко используется для изготовления имплантатов, и его химический состав с добавлением легирующих элементов к титану позволяет ему иметь широкий диапазон, потому что алюминий, ванадий имеют тенденцию стабилизировать альфа- фазу. Фаза способствует хорошей свариваемости, отличным прочностным характеристикам и стойкости к окислению.

Добавление ванадия в качестве альфа- стабилизатора, вызывает более высокую прочность. При добавлении бета- фазы температура не повышается, что приводит к двухфазной системе. Альфа-фаза может осаждаться путем термообработки. Эта микроструктура дает локальные поля деформации, способные поглощать энергию деформации. Трещины удерживают частицы. Механические свойства Ti CP и Ti6Al4V приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства сплавов Ti CP (ASTM F 67) и Ti6Al4V (ASTM F 136)

Свойства	Класс-1	Класс-2	Класс-1	Класс-1	Ti6Al4V_a
Предел прочности при растяжении (МПа)	240	345	450	550	860
Предел текучести (Мпа)	170	275	380	485	795
Удлинение(%)	24	20	18	15	10

Модуль упругости этих материалов составляет около 110 ГПа. Это намного ниже, чем нержавеющей стали и модуля сплавов (210 и 240 Гпа) соответственно. При сравнении удельной прочности титановых сплавов, превосходят любые другие материалы имплантатов. Титан и титановые сплавы, тем не менее, имеют слабую прочность на сдвиг, что делает их менее желательно для костяных винтов, пластин и подобных приложений. Они также склонны захватывать скользящий контакт с самим собой или другим металлом. Но получение безопасных для здоровья человека материалов, необходимо выделить, как наиболее перспективный способ нанесения на существующие имплантаты, биосовместимые защитные покрытия без вредных элементов и соединений.

1.3 Биосовместимые материалы и методы их получения

Сегодня одними из основных материалов для изготовления зубных протезов по-прежнему остаются металлы и их сплавы. Однако нередко металлические сплавы вызывают у пациентов аллергические реакции, побочные явления в полости рта, ухудшают общее состояние организма.

Одним из методов, позволяющим решить эту проблему является ионно-плазменное защитное напыление на зубные протезы биосовместимых

материалов. Используемый в настоящее время для этих целей титан, обладает рядом недостатков, изложенных ниже.

В связи с этим возникла потребность в металле с повышенной бионейтральностью. На современном этапе развития медицины таким материалом является сплав циркония, все в большей степени применяемый в практической медицине.

Цирконий - серебристо-белый металл, твердый, тугоплавкий; плотность 6,50 г/см³, t пл. 1855 °С. В свободном виде цирконий впервые был выделен в 1824 году шведским химиком Йенсом Берцелиусом, но только в начале XX века ученым удалось получить свободный от примесей цирконий и тщательно исследовать свойства этого металла. Чистый цирконий пластичен, легко поддается холодной и горячей обработке (прокатке, ковке, штамповке). Модуль упругости (20° С) 97 Гн/м² (9700 кгс /мм²); предел прочности при растяжении 253 Мн/м² (25,3 кгс/мм²); твердость по Бринеллю 640-670 Мн/м² (64-67 кгс/мм²). По антикоррозионным качествам цирконий превосходит такие стойкие металлы, как ниобий и титан. На воздухе при температуре до 300°С цирконий инертен, благодаря наличию на его поверхности защитной окисной пленки, чего нельзя сказать о титане [1].

Высокая коррозионная стойкость и совместимость с биологическими тканями циркония позволила применить его во многих областях практической медицины. Из сплавов циркония делают кровоостанавливающие зажимы, хирургический инструмент, нити для наложения швов при операциях мозга, в 1996 г. в России был разработан комплект внутрикостных двухэтапных винтовых имплантатов из циркониевого сплава Э-125. Сплавы циркония Э125 и Э110 разрешены к применению в стоматологической практике "Комитетом по новым технологиям и стоматологическим материалам при МЗРФ". В последнее десятилетие ортопедическая стоматология активно начала применять циркониевые сплавы в своей практике [17].

Использование циркония связано с рядом преимуществ перед уже существующим и хорошо зарекомендовавшим себя титаном. По имеющимся данным, наиболее инертный из металлов титан, через несколько месяцев после имплантирования обнаруживается в легких, печени, почках, лимфатических узлах, а через 4 года после имплантирования его содержание в контактирующих тканях увеличивается более чем в 5 раз. Показано, что применение имплантатов - пластин, спиц для аппаратов Илизарова, винтов и других изделий - из стали с покрытием на основе циркония и нитридов, карбонитридов, оксикарбонитридов циркония значительно улучшает состояние травмированного пациента по сравнению с применением аналогичных изделий из других металлов. Цирконий обладает несколько большей коррозионной стойкостью (почти во всех активных средах). Технологические способы получения циркония обеспечивают чистоту материала выше, чем у титана, поскольку при обработке титана, он начинает реагировать с водородом уже при 2000 С. Кроме того, алюминий, входящий в состав сплава титана ВТ-6 в количестве 5,3-6,8% оказывает отрицательное воздействие на организм в целом. Помимо этого в сплавы титана, в отличие от сплавов циркония, входит ванадий, обладающий токсическим действием. В сплаве циркония, содержание алюминия не превышает 0,003%. Для увеличения прочностных характеристик в сплав циркония введен ниобий в количестве от 1 до 2,5%. Важным свойством циркония является антисептическое (обеззараживающее) действие. Именно, поэтому в последнее десятилетие ортопедическая стоматология активно применяет циркониевые сплавы в своей практике [18].

Данные исследований свидетельствуют о том, что цирконий не обладает раздражающим действием на биологические ткани, стимулирует рост фибробластов и остеобластоподобных клеток, это повышает в свою очередь клиническую фиксацию протезов. Значительно меньшая аккумуляция зубного налета вокруг протеза, имеющего циркониевое

напыление, обеспечивает лучшую микробиологическую среду, позволяя осуществить оптимальное прилегание мягких тканей и хорошую адаптацию кости к нагрузке.

Применение металлокерамических коронок в стоматологии, полученных методом спекания, показало как свои плюсы со стороны прочности, так и свои минусы со стороны эстетичности.

Внешнее керамическое покрытие только отчасти создает внешний эффект натурального зуба, даже если цвет керамики подобран очень тщательно. Дело в том, что металл, из которого изготовлен каркас, не обладает прозрачностью, присущей натуральным тканям зуба, и которую удачно воссоздают керамические материалы. Кроме того, металл имеет собственный темный цветовой оттенок, абсолютно замаскировать который не всегда удастся. Металл может оказывать негативное воздействие на ткани десны [20].

Традиционные цельно-керамические коронки не имеют недостатков, вызванных наличием металла, но, в то же время, не были прочны в той же степени, что коронки на металлическом каркасе.

Диоксид циркония – новая сенсация в стоматологии. Долгое время этот уникальный материал успешно использовался в медицине для изготовления головок тазобедренных суставов. Сегодня этот материал используется и в стоматологии [31].

Применение диоксида циркония позволяет изготавливать каркасы для керамических коронок, прочность которых превосходит некоторые металлические каркасы. При этом каркас из диоксида циркония лишен тех минусов, которые присущи металлу. Диоксид циркония обладает светопрозрачностью, сходной по показателям с натуральными тканями зуба, этот материал – гиппоаллергенный и абсолютно биосовместимый. Данный материал обеспечивает долговечность цветовых характеристик коронки и ее формы [24].

При изготовлении каркаса из диоксида циркония используется методика компьютерной фрезеровки, благодаря чему достигается исключительная точность изготовления.

Важным недостатком этого материала является то, что к нему нет адгезии. Фиксируются коронки из этого материала только за счет ретенции - точного соответствия поверхностей зуба и коронки. Незначительная неточность каркасов может оказаться фатальной и приведет к повторяющимся цементировкам коронок. Кроме того цельно-керамические протезы имеют высокую стоимость.

По другим источникам [3,4] коронки из оксида циркония также считаются самой прогрессивной технологией современного протезирования зубов. Огромным плюсом циркониевых коронок является отсутствие металла – керамика из оксида циркония его не содержит, а целиком состоит только из фарфора. Кроме того, она намного прочнее, чем стандартная металлокерамика, которая выполняется на металлическом каркасе. По нашим представлениям тонко-металлические коронки с керамическим покрытием из диоксида циркония обладают более важным качеством, а именно - ими возможно протезировать зубы без удаления нерва за счет небольшой толщины коронки. Это позволяет минимально обтачивать зуб, тем самым предотвращая возможные воспалительные осложнения со стороны пульпы зуба.

1.4 Химический состав и токсичность соединений в пищевой промышленности

Кухонную посуду классифицируют по следующим критериям:

- по материалу, из которого она изготовлена,
- по технологии изготовления,
- по типу внешнего и внутреннего покрытия.

К выбору посуды следует подходить с точки зрения оценки двух важных параметров:

- 1) практичности
- 2) безопасности.

А это в первую очередь зависит от материалов и технологий производства [33].

В данный момент, к популярным металлам, из которых производят посуду, относят: нержавеющая сталь, чугун, алюминий (с антипригарным покрытием). Главным направлением производства посуды стала безопасность материалов для здоровья человека. Воздействие высоких температур и непосредственный контакт с пищей требуют особых свойств посуды. К сожалению, привычные материалы далеко не всегда соответствуют требованиям современных стандартов. Каждый тип посуды имеет свои плюсы и минусы. И некоторые методы приготовления пищи работают лучше в некоторых материалах. Моя цель должна состоять в том, чтобы собрать наиболее полезную для нашего организма посуду, которые наиболее подходят для продуктов питания [14].

1.4.1 Токсичное влияние керамики на человека

Традиционная керамика от нескольких производителей в Мексике, обозначенная как «бессвинцовая», фактически содержит уровни экстрагируемого свинца, сопоставимые с уровнями, которые могут быть обнаружены в свинцовой глазурованной керамике [12].

Свинец может присутствовать в глазури или украшения, покрывающие поверхность какой-либо традиционной керамики. Если керамика изготовлена неправильно, этот свинец может выщелачиваться в пищу и напитки, которые готовят, хранят или подают в посуде. Свинец - это токсичное вещество, присутствующее в нашей окружающей среде в небольших количествах, и каждый человек подвергается воздействию свинца от ежедневных действий, таких как вдыхание пыли, употребление в пищу или питьевая вода. Это

особенно вредно для детей, беременных женщин и не родившихся детей. Свинец накапливается в вашем теле, поэтому даже небольшие количества могут представлять опасность для здоровья с течением времени. Свинец, используемый в керамических глазури или в декоративных красках, покрывающих поверхность керамики, может представлять опасность для гончаров и для людей, использующих их продукты. Это потому, что свинец может попасть в пищу и напитки, приготовленные, хранящиеся или поданные в посуде. Однако воздействие большего количества свинца может привести к отравлению свинцом [21].

Свинец может влиять почти на каждую телесную систему. Ее влияние зависит от количества и продолжительности воздействия свинца и возраста. Воздействие чрезвычайно большого количества свинца может привести к явным и, возможно, серьезным симптомам, за которые человек может обратиться за медицинской помощью [27].

Однако младенцы, маленькие дети и развивающийся плод могут страдать от хронического воздействия количества свинца, что может не привести к явным симптомам отравления свинцом. Ребенок с отравлением свинцом может не выглядеть или действовать больным [21].

Отравление свинцом у детей связано с трудностью обучения, задержкой развития, более низким умственным развитием.

Свинец используют в керамической посуде потому что, традиционная керамика и другие формы керамической посуды изготавливаются из глиняной посуды, пористой формы глины, которая должна быть застеклена, чтобы керамика могла хранить пищу или жидкость. Остекление применяется и сплавляет тонкое стекло- подобное покрытие на поверхность глины, чтобы запечатать его поры. Глазурь, которая может содержать свинец для облегчения плавления глазурных частиц, сливается с керамикой, когда она обжигается в печи, специальная печь, используемая для выпекания глины.

Сегодня многие гончары традиционной или «народной» керамики переключились на глазури без свинца, но они все еще могут использовать старые печи, которые когда-то использовались для обжига свинцово-содержащих глазурей, непреднамеренно загрязняя «бессвинцовую» керамику остатками свинца. Поскольку свинец не может сливаться в глазурь, он может загрязнять пищу, когда керамика используется с пищей [22].

1.4.2 Алюминиевая посуда ее вред для организма

Администрация США по контролю продуктами и лекарствами сообщает, что количество алюминия, которое выщелачивается в пищу от этой посуды, намного меньше, чем количество натурального продукта в продуктах питания и других потребительских продуктах. Но поскольку алюминий является известным токсином для организма, безопасность диетического алюминия и этой посуды по-прежнему вызывает споры с потребителями [24].

Алюминий можно найти в горных породах, минералах, глине и почве - вот как это получается в растениях, которые мы едим. Он также добавляется ко многим продуктам. Центры по контролю и профилактике заболеваний оценивают, что средний взрослый потребляет от 7 до 9 мг алюминия ежедневно из продуктов, не включая количество, которое можно выщелачивать в пищу, готовя с помощью алюминиевых горшков или сковородок. Кроме того, алюминий добавляется ко многим потребительским товарам, включая некоторые антациды, аспирин, зубную пасту, назальный сопрей и некоторые косметические средства. Например, в некоторых таблетках можно найти до 100-200 мг алюминия. Другими словами, избежать алюминия почти невозможно [18].

Количество этого металла, который вымывается в пищу из алюминиевой посуды и посуды, зависит от множества факторов. Кислотные продукты, такие как томатный соус, вызывают выщелачивание алюминия из этой посуды по сравнению с воздействием продуктов с более низкой

кислотностью, таких как курица или мясо. Длительный контакт с этим металлом - например, более продолжительное время приготовления или хранения. Кроме того, исследование, показало, что более старые алюминиевые горшки выщелачивают больше этого металла в продуктах по сравнению с новыми горшками и посудой. Исследование за сентябрь 1985 года, показало, в среднем в пище должно быть 3,5 мг алюминия [17].

В 1960-х годах, когда изначально предполагалось, что алюминий является возбудителем болезни Альцгеймера. Проявления заболевания наблюдается у людей старше 65 лет, возникла озабоченность по поводу безопасности использования посуды из алюминия. Хотя эта проблема безопасности не была полностью решена, диетический алюминий больше не является основной подозреваемой в этой болезни. В отчете, опубликованном в мае 2014 года «Журнал гигиены труда и окружающей среды», отмечается, например, что изменения мозга, вызванные токсичностью алюминия, не совпадают с повреждением или ухудшением, отмеченным при болезни Альцгеймера [4].

Кроме того, существуют противоречивые исследования по ключевым вопросам, таким как когнитивное воздействие профессионального воздействия и достоверность исследований на животных, выполненных по токсичности алюминия. В то время как алюминиевая посуда не может представлять проблемы со здоровьем, вероятно, лучше придерживаться приготовления низкокипящих продуктов в этих кастрюлях и сковородах, а не хранить продукты в алюминиевых контейнерах. Анодированный алюминий может быть лучшим вариантом. Следует также принять меры для отказа от алюминиевой посуды, которая каким-либо образом повреждена, что может произойти даже с анодированной версией. Другие варианты посуды включают стекло, нержавеющую сталь, современную эмаль и чугун. Если у вас заболевание почек, вы подвергаетесь большему риску токсичности

алюминия, поэтому обсудите способы избежать избытка алюминия с вашим врачом [14].

1.4.3 Влияние нержавеющей стали на организм человека

Нержавеющая сталь сегодня является распространенным и популярным выбором в посуде. Кроме того, ошибочно считается, что большинство из них пользуются безопасностью и без риска для здоровья [21].

Сорт нержавеющей стали обычно идентифицируется тремя цифрами, такими как 302 или 304. Эти цифры используются для описания общего качества, долговечности и термостойкости стали. Второе число, связанное с нержавеющей сталью, поставляется в паре, например, 18/10 или 10/0. Это указывает на его состав, давая процент хрома и никеля, используемых в сплаве. Нержавеющая сталь 304 такая же, как и 18/8. Его часто называют хирургической нержавеющей сталью, минимальный тип, который нужно приобрести для посуды 18/8 и 18/10, являются наиболее распространенными типами, используемыми для посуды из нержавеющей стали и пищевых продуктов [14].

Сталь в основном состоит из железа с небольшим количеством углерода. У железа есть несколько проблем, таких как легко поддающийся ржавчине. Ржавчина - это тип коррозии. Железо лучше защищать от влаги и воздуха, которые в совокупности образуют ржавчину. Это достигается путем создания покрытия барьера на основе масла [41].

Таким образом, эти тяжелые металлы добавляют к нержавеющей стали, чтобы сделать конечный продукт более прочным, надежным, функциональным и красивым. Недостатком является то, что оба этих тяжелых металла являются хорошо известными вредными для здоровья человека. Острый контактный дерматит встречается у примерно 10% людей, подвергшихся воздействию никеля, обычно женщин. Дешевые серьги являются обычным, когда человек осознает чувствительность кожи к

никелю. Одна потребленная доза никеля всего 67 микрограммов (одна мука из макаронных изделий, приготовленная помидорами, приготовленная из нержавеющей стали) может вызвать симптомы экземы, а так же может вызвать симптомы болезни Альцгеймера [13].

Ни одна клетка в человеческом теле не нуждается в никеле. Важно отметить, что в настоящее время нет никакой биологической потребности в никеле для людей. Хотя некоторые виды требуют его для надлежащего функционирования, любой никель, который мы подвергаем воздействию, должен удаляться и из наших тел. Если это не происходит по какой-либо причине, отравление тяжелыми металлами может быть результатом с течением времени. В результате добавление тяжелых металлов к нержавеющей стали может улучшить ее практичность, но это также делает эти продукты более опасными для здоровья, когда они не используются с умом [25].

Хорошо известным примером этого является чугун, который добавляет небольшое количество железа в нашу пищу. Хотя это широко считается полезным, для некоторых людей это не так. Например, взрослые мужчины и женщины в менопаузе должны внимательно следить за уровнем их железа, если они регулярно готовят с использованием чугуна. Слишком много железа - это малоизвестный, но очень реальный риск сердечно - сосудистых заболеваний, особенно для тех, кто не жертвует кровью или не потребляет много богатых железом продуктов. Чем более кислотные продукты, тем больше мы мешаем, и чем дольше мы варим, тем больше этих молекул, вероятно, окажутся в нашем организме [19].

Помимо камня, железо является самой старой кухонной посудой, которая все еще используется. Это свидетельствует о его отсутствии очевидного вреда, но не обязательно означает, что это абсолютно безопасно. Чугун относительно прост в анализе, поскольку последствия для здоровья идут. Это сделано из железа. Не похоже на более сложные кастрюли,

которые имеют несколько слоев или искусственные покрытия. Вы не можете просто вырыть чистое железо с земли. Чистое железо встречается редко и в основном происходит от упавших метеоритов. И на самом деле он довольно мягкий, поэтому не очень подходит для изготовления кастрюль, не добавляя немного углерода для упрочнения. Но тем не менее, около 97-98% чугунной кастрюли - это простое железо, поэтому мы так заинтересованы в его воздействии на здоровье. Наша дискуссия также относится к кухонной посуде из углеродистой стали, которая состоит из 99% железа [39].

Кроме того, что это важный материал для изготовления кастрюль и небоскребов, железо также является важным диетическим минералом. И приготовление на чугунной кастрюле может передать часть этого минерала из сковороды в пищу для вашего тела. Некоторые считают, что это весьма не страшно, особенно учитывая, что 1,6 миллиарда людей во всем мире анемичны, причем основной причиной является дефицит железа. Но железодефицитная анемия в США гораздо реже, а 5 миллионов человек имеют железодефицитную анемию. Это патологическое состояние, характеризующееся снижением количества гемоглобина и эритроцитов из-за недостатка железа в организме, а также трофическими расстройствами (нарушениями структуры тканей) [17].

Слишком много железа уникально вредно, так как организм не может избавиться от него, и железо имеет тенденцию производить свободные радикалы. Таким образом, избыток железа связан со многими заболеваниями. Чтобы поставить его в контекст: мужчинам нужно 8 мг железа в день, а порция томатного соуса, приготовленного в чугунной сковороде, может обеспечить 5 мг железа [18].

Нержавеющая сталь не выщелачивает много железа из-за защитного покрытия оксида хрома. Но он все еще может выщелачивать небольшие количества других металлов, таких как никель, которые некоторые люди испытывают на аллергию. Даже при наличии всех доступных вариантов нет

идеальной середины, учитывая широкий спектр факторов, на которые люди смотрят. К ним относятся хорошая способность в использовании и быстрый нагрев [40].

2. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ

2.1 Сравнительный анализ способов получения безопасных биосовместимых материалов и их использование в медицине

Успех оперативного лечения при переломах длинных трубчатых костей, особенно при оскольчатых и внутрисуставных повреждениях нередко зависит от “качества” фиксации костных отломков [1]. При этом должны сводиться к минимуму такие осложнения как миграция конструкции и ее повреждения. В настоящее время у специалистов нет сомнения в том факте, что степень стабильности костных отломков напрямую связана с возможностью интеграции поверхности имплантируемой конструкции с костной тканью.

Известно, что лучшую фиксацию обеспечивают пористые поверхности, содержащие в своем составе кальций- фосфатные (КФ) соединения. На сегодняшний день наиболее простым, отработанным, экономичным и, следовательно, широко используемым способом получения КФ покрытий на титановых имплантатах является метод микродугового оксидирования (МДО) [2].

Высокая биосовместимость КФ покрытий, полученных МДО методом, подтверждена во многих работах, результаты исследований приведены в обзорах [2, 5]. Однако данный метод имеет ограничение: нанести МДО КФ покрытия возможно только на имплантаты, изготовленные из металлов вентильной группы, такие как титан (Ti), ниобий (Nb), цирконий (Zr) и др. [5]. В тоже время, примерно 40 % используемых имплантатов при костном остеосинтезе изготавливаются из нержавеющей стали, что обусловлено высокими механическими характеристиками стальных имплантируемых конструкций, а так же их относительно низкой стоимостью [6].

Таким образом, возникает проблема нанесения КФ покрытий методом МДО на имплантаты, изготовленные из нержавеющей стали. Решением такой проблемы с целью улучшения качества фиксации является возможным путем модификации поверхности материалов для создания переходного слоя из металла вентильной группы с применением методов ионно-плазменной модификации для последующей обработки полученных имплантатов методом МДО [7].

2.1.1 Материалы и методы

В качестве материала для исследования использовалась нержавеющая сталь 12Х18Н9Т (с содержанием 71,4 % железа, 18 % хрома, 9 % никеля, меньше 1,5 % титана) и корундовая керамика. Образцы выполнялись в виде пластин размером $15 \times 15 \times 2$ мм³. Для нанесения на подложку титанового слоя была применена комплексная установка (КУ), которая реализует технологии ионно-лучевой и ионно-плазменной модификации материалов, позволяет осуществлять очистку и активацию поверхности материалов, высокоинтенсивным и высококонцентрационным ионным имплантом. Формирование широких переходных слоев между основой и покрытием, осаждение покрытий в условиях интенсивного ионного перемешивания на проводящих и диэлектрических материалах. Для создания биоактивного КФ покрытия использовался метод МДО. Было изготовлено две группы образцов. В качестве электролита был использован 10% раствор фосфорной кислоты, в который добавлялся порошок СаО и гидроксиапатита (ГА) до пересыщенного состояния. Образцы первой группы были сформированы с использованием постоянного источника питания (через электролит пропускаться постоянный ток новые технологии создания и применения био-керамики в восстановительной медицине напряжением до 150 В с частотой 50 Гц) в потенциодинамическом режиме [31].

Для исследований параметров шероховатости и пористости были проведены исследования с использованием атомно-силового микроскопа

(АСМ) (NTMDT) на воздухе при нормальных условиях в контактном режиме работы. Были определены следующие параметры шероховатости поверхности: среднее арифметическое отклонение профиля поверхности R_a , высота неровностей профиля по десяти точкам – R_z , максимальная высота профиля шероховатости – R_t , средняя максимальная глубина впадин шероховатости – R_{vm} , средняя максимальная высота пиков шероховатости – R_{pm} . Для всех исследуемых типов образцов были построены изображения рельефа поверхности и гистограммы распределения пор по размерам [51].

Толщина покрытий определялась методом сферического шлифа на приборе CSM. Для определения твердости и модуля упругости поверхностного слоя использовали измерительную установку CSM. Анализ адгезионных свойств титановых покрытий был выполнен с помощью скретч-теста MST-S-AX-0000. Исследования морфологии покрытий и измерение шероховатости были проведены с использованием бесконтактного трехмерного профилометра STIL. Элементный анализ приповерхностного слоя с разрешением по глубине 0,5–1,0 нм проводился методом Оже-электронной спектроскопии на спектрометре «Шхуна-2».

Таким образом, анализ методов исследования реализует технологии ионно-лучевой и ионно-плазменной модификации материалов, позволяет осуществлять очистку и активацию поверхности материалов, высокоинтенсивным и высококонцентрационным ионным имплантом. Этот способ дает наиболее лучший результат при нанесении кальций фосфорным покрытием. Такая методика позволяет быть уверенным в использовании имплантов с КФ покрытием, которые биосовместимы с организмом человека [11].

2.1.2 Получение новых материалов нанесения покрытий

С использованием КУ на нержавеющей стали были сформированы покрытия из титана толщиной 5, 10, 20, 40 мкм [10]. По химическому составу напыляемое покрытие соответствует катоду, изготовленному из титана ВТ1-

0. По данным Оже - спектрометрии состав основных элементов покрытия титан – 91,1; углерод – 2,2; азот – 3,1; кислород – 3,6 ат.%. Общее содержание примесных элементов в покрытии не превышает 10 %, что допустимо при реализации метода нанесения металла вентильной группы на стальную поверхность.

Толщина формируемых КФ покрытий составила порядка 2-5 мкм. Состав покрытия сформирован рентгеноаморфными фазами с незначительным содержанием кристаллических нано- структурных форм.

Поверхность КФ покрытий имеет типичную для МДО структуру морфология которой до и после отжига приведена на (Рис. 1.2) [21].

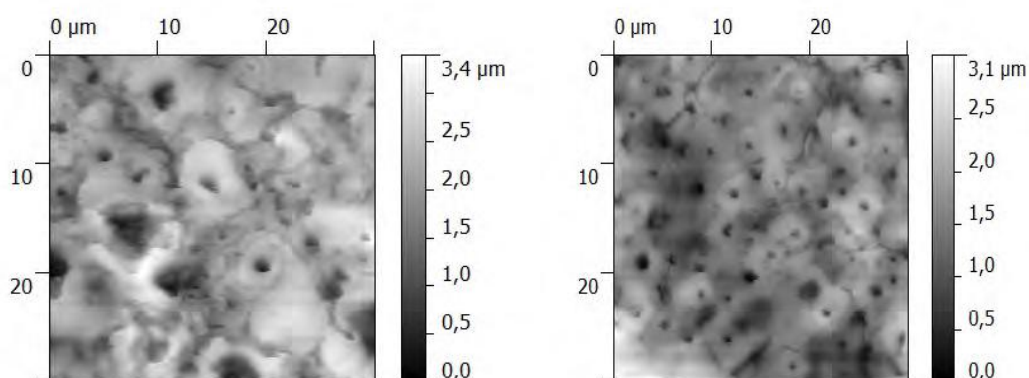


Рисунок 1.2 - Изображения композитных покрытий до и после отжига

В таблице 1 представлены результаты измерения шероховатости биокompозитных покрытий до и после отжига, полученные с использованием программного комплекса обработки АСМ изображений.

Таблица 1 - Параметры шероховатости биокompозитных покрытий

Отжиг	Размер сканируемой области, мкм ²	Среднее Арифметическое отклонение профиля Ra, мкм	Высота неровностей профиля Rz, мкм	Максимальная высота профиля шероховатости Rt, мкм	Средняя максимальная глубина впадин шероховатости Rvm, мкм	Средняя максимальная высота пиков шероховатости Rpm, мкм
до	30×30	0,14475	0,7355	1,277	0,43125	0,32325
после		0,1165	0,5835	0,999	0,36325	0,27225

Исходя из полученных данных, можно говорить об уменьшении значений среднего арифметического отклонения профиля Ra и высоты неровностей профиля Rz в пределах десятого класса шероховатости в соответствии с ГОСТ 2789-59. Процесс отжига делает поверхность более гладкой.

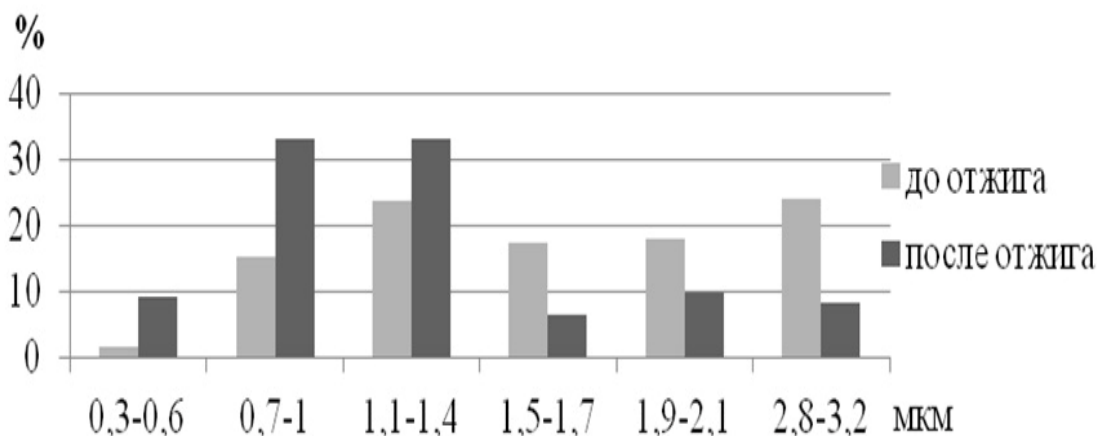


Рисунок 1.3 – Представлена гистограмма распределения пор на поверхности бикомпозитного покрытия до и после отжига.

Представленная гистограмма (Рис. 1.3) распределения пор на поверхности биокompозитных покрытий до и после отжига показывает, что общая пористость снижается с 9,6 % до 6,1 %, на поверхности покрытий происходит частичное перераспределение пор по размерам, доля крупных пор с диаметрами в диапазоне 1,5–3,2 мкм уменьшается. При этом умеренно выраженная шероховатость с размером неровностей и пор 1–2 мкм способствует тому, что они служат своего рода замком (сцеплением) между новообразованной костной тканью и поверхностью самого имплантата [3].

Проведенные исследования показывают, что КФ покрытия, сформированные МДО на титановом слое, не уменьшают прочностные свойства материала основы с титановым слоем. Измерение твердости при максимальной нормальной нагрузке $F_{max}=300$ мН, показали микротвердость аморфных КФ $3,1\pm 0,8$ ГПа и модуль упругости поверхностного слоя $E = 110\pm 20$ ГПа. Прочностные свойства кристаллизованного покрытия

изменяются: микро-твердость 7 ± 3 ГПа ($F_{\max}=300$ мН) и модуль упругости $E=160\pm 40$ ГПа увеличиваются.

В Оже-спектрах биокompозита, которые были получены сразу после МДО, присутствуют элементы растворенных в электролите порошков гидроксиапатита и CaO, а также титанового слоя-праймера. Отсутствие химических элементов, входящих в состав стали, свидетельствует о том, что подложка полностью изолируется многослойным биокompозитным покрытием (Рисунок 1.3). По данным ЭДА в состав покрытия входят 47,88 ат.% титана, 9,16 ат.% кальция, 12,39 ат.% фосфора, соотношение Ca/P составляет 0,74.

Низкое соотношение Ca/P связано, прежде всего, с механизмом формирования МДО КФ покрытия, которое образуется на титане посредством окисления и включения в его окислы элементов электролита.

По результатам РФА химический состав покрытий после термической обработки меняется, он представлен различными формами титан - фосфатов кальция $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, CaTiO_3 с включением фосфатов кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6$.

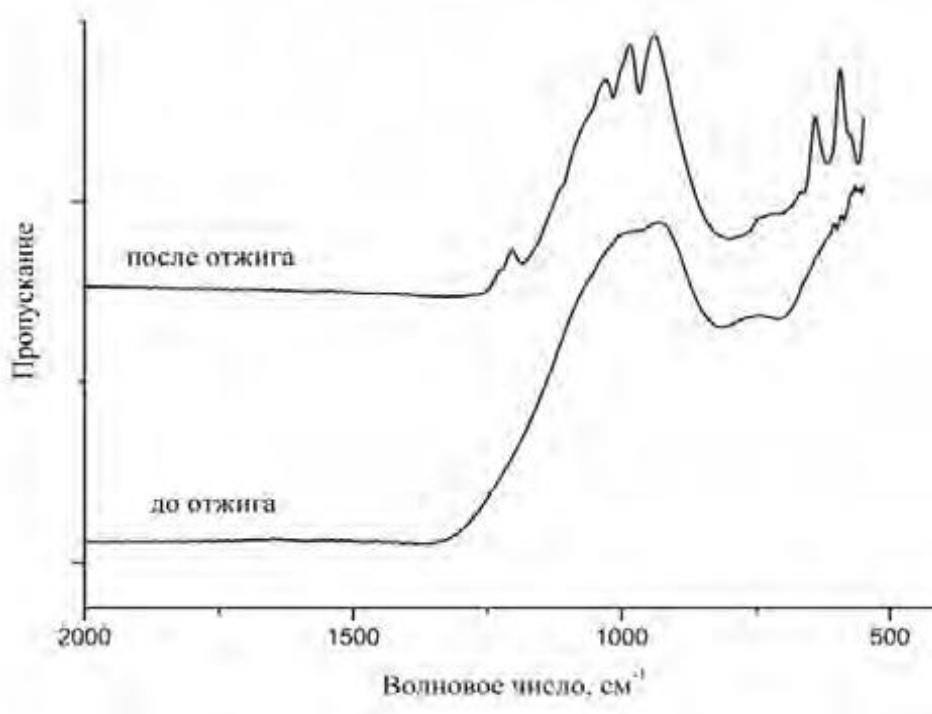


Рисунок 1.4 – Результаты ИК спектроскопии до и после отжига покрытий

Результаты инфракрасной спектроскопии, представленные на (Рис. 1.4) подтверждают наличие в молекулах ГА и апатитной структуре гидроксильных групп (OH^-). На спектре наблюдается полоса поглощения, обусловленная деформационными колебаниями связи O-H в области 550-560 cm^{-1} , а также аналитически значимую широкую полосу поглощения, обусловленную валентными колебаниями связи O-H , в области 3500- 3800 cm^{-1} . О наличии фосфат- анионов (PO_4^{3-}) в исследуемых веществах говорит серия полос поглощения, обусловленных деформационными колебаниями связи P-O : симметричные и ассиметричные изгибающие деформационные колебания в области 560-600 cm^{-1} и 1100-1185 cm^{-1} соответственно. Также наблюдается полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями связи P-O , в области 960-1020 cm^{-1} . В области 700-710 cm^{-1} наблюдается полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями аниона HPO_4^{2-} . Полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям связи Ti-O и Ti-O-P , наблюдаются в области 610-670 cm^{-1} при формировании TiO_2 и CaTiO_3 и 780-820 cm^{-1} при формировании TiP_2 , соответственно [12].

Описанные выше полосы поглощения аналитического значения подтверждают существование анатаза, рутила и CaTiO_3 . О наличии три кальция фосфата (ТКФ) и ГА говорят указанные полосы поглощения для групп PO_4^{3-} и OH^- .

Следует отметить, что отжиг образцов влияет на формирование фаз анатаза, рутила и CaTiO_3 , о чем говорят деформационные колебания связи Ti-O (610-670 cm^{-1}).

Кроме того, после отжига, на ИК спектре наблюдаются деформационные и валентные колебания связи P-O в анионе PO_4^{3-} . Из литературных источников известно, что широкие полосы поглощения на ИК спектре говорят о существовании аморфных фаз в структуре покрытия, а узкие – кристаллических. Узкие полосы поглощения OH^- групп после отжига соответствуют наличию кристаллической фазы ГА.

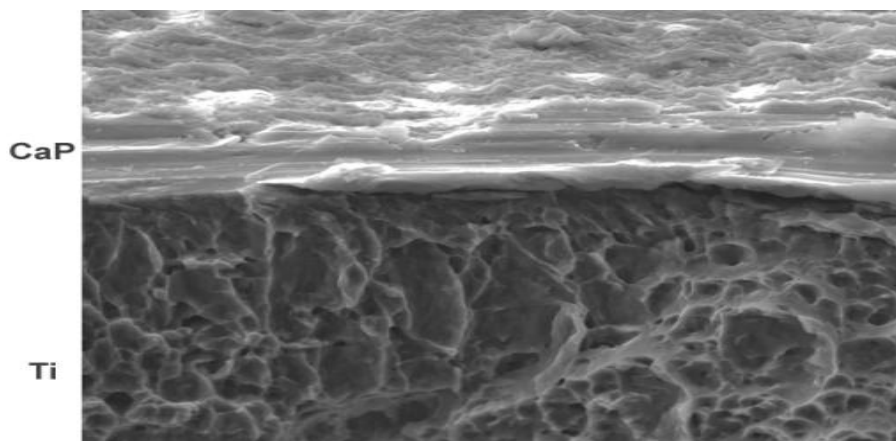


Рисунок – 1.4 Поперечное сечение биокompозита

Результаты РЭМ (Рис. 1.4) свидетельствуют об образовании требуемой композитной структуры. Титановый слой имеет пористую структуру, КФ покрытие более плотное, их граница не имеет видимых дефектов и отслоений.

Анализ свидетельствует об образовании требуемой композитной структуры. Титановый слой имеет пористую структуру, КФ покрытие более плотное, их граница не имеет видимых дефектов и отслоений.

Таблица 4 – Химический состав многослойной системы «стальная подложка – биокомпозит» по результатам энергодисперсионного анализа, ат. %

Анализируемая Область многослойной системы	Кислород	Фосфор	Кальций	Титан	Железо	Хром	Никель
Поверхность биокомпозита	24,97	18,13	20,58	36,33	–	–	–
½ толщины биокомпозита	6,17	11,23	10,18	72,42	–	–	–
Переходный Слой «сталь – биокомпозит»	1,22	0,91	0,51	2,46	70,27	5,88	18,75
Стальная подложка	–	–	–	–	80,34	12,7	6,97

Результаты ЭДА по глубине системы «стальная подложка – биокомпозит», также демонстрирующие частичное перемешивание слоев покрытия (Таблица 4). В переходном слое «сталь – биокомпозит» присутствуют химические элементы материала подложки (железо, хром, никель) и титанового слоя при небольшом количестве элементов КФ соединений. На глубине, равной половине толщины биокомпозита, железо, хром, никель отсутствуют, основным элементом является титан, что свидетельствует о полной изоляции подложки титановым праймером. Количество элементов КФ соединений увеличивается ближе к поверхности биокомпозита. Кальций и фосфор являются адгезивами для белковых факторов роста в организме, поэтому их наличие в поверхностном слое крайне важно для возможности процессов остеоиндукции при внедрении будущего имплантата с таким покрытием в живую ткань [14].

Структура покрытия, позволяет интегрировать хорошие прочностные свойства нержавеющей стали, с высокой биоактивностью кальций фосфатного слоя. Такие биокомпозиты с гибридными КФ покрытиями, могут

найти широкое применение в травматологии и ортопедии в качестве имплантов, несущих длительные нагрузки [14].

2.2 Способ изоляции токсичных материалов в результате нанесения многослойного покрытия

В ряде случаев требуются имплантаты с тонкими кальций-фосфатными (КФ) покрытиями, которые не разрушаются в ходе операции и стимулируют генез костной ткани за счет биоактивной поверхности. Перспективным методом формирования беспористых, высоко адгезивных, КФ покрытий является метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР). После растворения КФ покрытия, предназначенного стимулировать запуск процессов репаративной регенерации костной ткани, металлический имплантат должен оставаться защищенным, так как у большинства имплантируемых металлических материалов наблюдается выход электронов в раствор, что приводит к их высокой коррозии в биологических средах.

Коррозия является нежелательной химической реакцией, которая может приводить к разложению металлических имплантатов на оксиды, гидроксиды и другие соединения. Эти продукты деградации могут вызывать местный воспалительный отклик, приводящий к прекращению образования кости, расшатыванию имплантата. Защитить имплантат можно путем формирования на его поверхности химически инертного диэлектрического покрытия. С этой целью было предложено металлические имплантаты термически оксидировать в атмосфере чистого кислорода. Эта процедура позволяет формировать высококачественные оксидные покрытия различной толщины, которую можно регулировать минимальным числом технологических параметров: температурой процесса и временем выдержки. Гибридная технология, предполагающая формирование многослойного покрытия, состоящего из оксидного слоя и КФ покрытия, предназначена улучшить функциональные характеристики имплантатов [19].

Тонкие оксидные покрытия были получены на созданной опытно-промышленной установке, которая позволяет получать биоактивные КФ покрытия на имплантатах с линейными размерами до 400 мм. Термическое оксидирование металлических образцов и имплантатов проводили в атмосфере чистого кислорода с предварительным вакуумированием рабочего объема камеры. Параметры оксидирования: температура 600 °С, время выдержки 30 минут, предварительный вакуум 5 / 10 Па, давление кислорода во время отжига 2700 / 3300 Па. После оксидирования в камере вакуумной печи металлические образцы охлаждали, до температуры ниже 40 °С. В экспериментах оксидировали плоские образцы с линейными размерами 10×10×1 мм, изготовленные из титана марки ВТ1-0 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Толщину оксидной пленки измеряли на установке, для нержавеющей стали и титана она была $0,15 \pm 0,02$ мкм и $0,35 \pm 0,02$ мкм, соответственно [17].

Для напыления тонких КФ покрытий использовали мишень из синтетического гидроксиапатита. Питание магнетрона осуществлялось от ВЧ генератора с максимальной мощностью 4 кВт и рабочей частотой 13,56 МГц. Предварительный вакуум перед напылением создавали $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Расстояние между мишенью и образцами, расположенными на подложкодержателе, было 50 мм. В качестве рабочего газа при распылении мишени использовали аргон, кислород при давлении 0,3 Па, а также смесь аргона и кислорода в пропорции 1:1 при суммарном давлении 0,3 Па. В процессе напыления КФ покрытий удельная ВЧ мощность на мишени составляла 20 Вт/см². Напыление КФ покрытий осуществляли на плоские образцы из титана ВТ1-0, нержавеющей стали 12Х18Н10Т, никелина титана, кремния, а также на спицы для интрамедуллярного армирования [9].

Токсикологические исследования, испытания местно раздражающего действия и гемолитической активности металлических пластин (титан ВТ1-0, никелин титана TiNi и нержавеющая сталь 12Х18Н10Т) с гибридным

покрытием, сформированным предложенным методом, были проведены в аккредитованной Минздравом лаборатории ФГУН [18].

«Новосибирский научно-исследовательский институт гигиены».

Изучение морфологических особенностей репаративной регенерации в условиях комбинированного остеосинтеза (остеосинтез голени аппаратом Елизарова и интрамедуллярный остеосинтез спицами с остеоиндуктивным КФ покрытием) и определение сроков консолидации костных фрагментов в Российском научном центре «Восстановительная травматология и ортопедия» им. академика Г.А. Елизарова проводили экспериментальные исследования на 12 взрослых беспородных собаках. Содержание, операции и эвтаназию животных осуществляли в соответствии с «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных», утвержденных приказом Министерства здравоохранения СССР № 755 от 12 августа 1977 г. и Европейской конвенции по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных целей [28].

Применялась следующая технология интрамедуллярного остеосинтеза: в ближайшем к перелому кости в метафазе с помощью шила диаметром 3–4 мм в кортикальном слое кости формировали сообщающиеся с костно-мозговым каналом наклонные отверстия. Через эти отверстия проводили две спицы с биоактивным КФ покрытием. После того, как спица проходила в канал на заданную величину избыток длины спицы скусывали, а ее конец загибали и погружали под фасцию сегмента конечности. После введения интрамедуллярных спиц мягкие ткани зашивали наглухо и осуществляли через костный остеосинтез укороченного сегмента конечности аппаратом Елизарова в той комплектации, которая соответствует поставленной перед хирургом задаче. Для изучения динамики минерализации в зоне перелома на аппаратно-программном комплексе [29].

«ДиаМорф» исследовали оцифрованные изображения рентгенограмм, выполненные в двух стандартных проекциях [22].

На рентгенограммах оконтуривали тени исследуемого участка, включающего диафиз на 0,5 см выше и ниже места перелома, в выделенную зону входила кортикальная пластинка (КП) и костномозговая полость (КМП); участки фона и мягких тканей на уровне зоны перелома. На изображениях рентгенограмм до операции в место предполагаемого перелома оконтуриваны аналогичные участки. Измеряли среднюю интенсивность (яркость) и площадь выделенных участков. Полученные цифровые данные использовали для расчета средней оптической плотности (СрОП) тени зоны перелома, КП и КМП по формуле:

$$\text{СрОП} = \lg((I - I_m)/I_f), \quad (1)$$

где СрОП – средняя оптическая плотность тени зоны перелома, КП или КМП, I – средняя интенсивность (яркость) тени зоны перелома, КП или КМП, I_m – средняя интенсивность (яркость) тени мягких тканей, окружающих зону перелома, I_f – средняя интенсивность (яркость) тени фона изображения рентгенограммы на уровне зоны перелома. Исследованные режимы и скорость напыления КФ покрытий приведены в таблице 5 [18].

Таблица 5 - Режимы напыления КФ покрытий методом ВЧМР

Общие параметры напыления	Рабочий газ	Рабочее давление Па	Средняя скорость роста, мкм/час
- частота генератора 13,56 МГц; - предварительное давление в камере 5×10^{-5} Па (безмасляная откачка); - удельная ВЧ мощность на мишени ~ 20 Вт/см ² ; - без предварительного нагрева образцов и изделий.	Ar	0,3	0,37
	Ar+O ₂	0,3	0,3
	O ₂	0,3	0,26

Исследования элементного, химического и фазового состава КФ покрытий, сформированных ВЧ магнетронным напылением в одних и тех же режимах, но различных газовых атмосферах, показывают, что их фазовый и химический состав близок следующим соединениям: в атмосфере Ar – аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{P} \approx 2,78 \pm 0,72$); в атмосфере

смеси газов (Ar+O₂) – ГАП Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (Ca/P≈1,72±0,09); в атмосфере O₂ –нестехиометрического ГАП Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x}(0<x<1) (Ca/P ≈ 1,48±0,05). Соответственно, для формирования КФ пленок, схожих по химическому, фазовому составу и стехиометрическому соотношению Ca/P, близкому к ГАП, рекомендуется использовать при ВЧМР в качестве рабочего газа смесь аргона с кислородом. Токсикологические исследования, испытания местно раздражающего действия и гемолитической активности показали, что имплантаты с гибридным биосовместимым покрытием проявили достаточную химическую стабильность. Они не токсичны, апирогенны, отвечают требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям, имплантируемым в биоткани, вытяжки из них не оказали неблагоприятного воздействия на биологические объекты. Эти результаты позволили перейти к экспериментам на животных [16].

Рентгенологические проявления процесса репаративной регенерации костной ткани в эксперименте на животных отмечались через 2 недели после операции в виде незначительной по объему нежной облако видной тени, расположенной в диастазе между отломками (высота диастаза не превышала 1 мм). У всех животных демонтаж аппарата Елизарова был проведен через месяц после операции, к этому времени рентгенологически определялась консолидация костных фрагментов. После снятия аппарата дополнительную иммобилизацию не проводили, и собаки полностью использовали оперированную конечность при ходьбе [6].

Через 7 суток после операции СрОП тени зоны перелома, рассчитанная по формуле 1, была значительно ниже (p=0,04) контрольных значений (Рис. 1.5). Это связано с уменьшением доли высокоминерализованных структур в КП и, как следствие, со значимым снижением СрОП (p=0,004) ее тени на изображениях рентгенограмм [14].

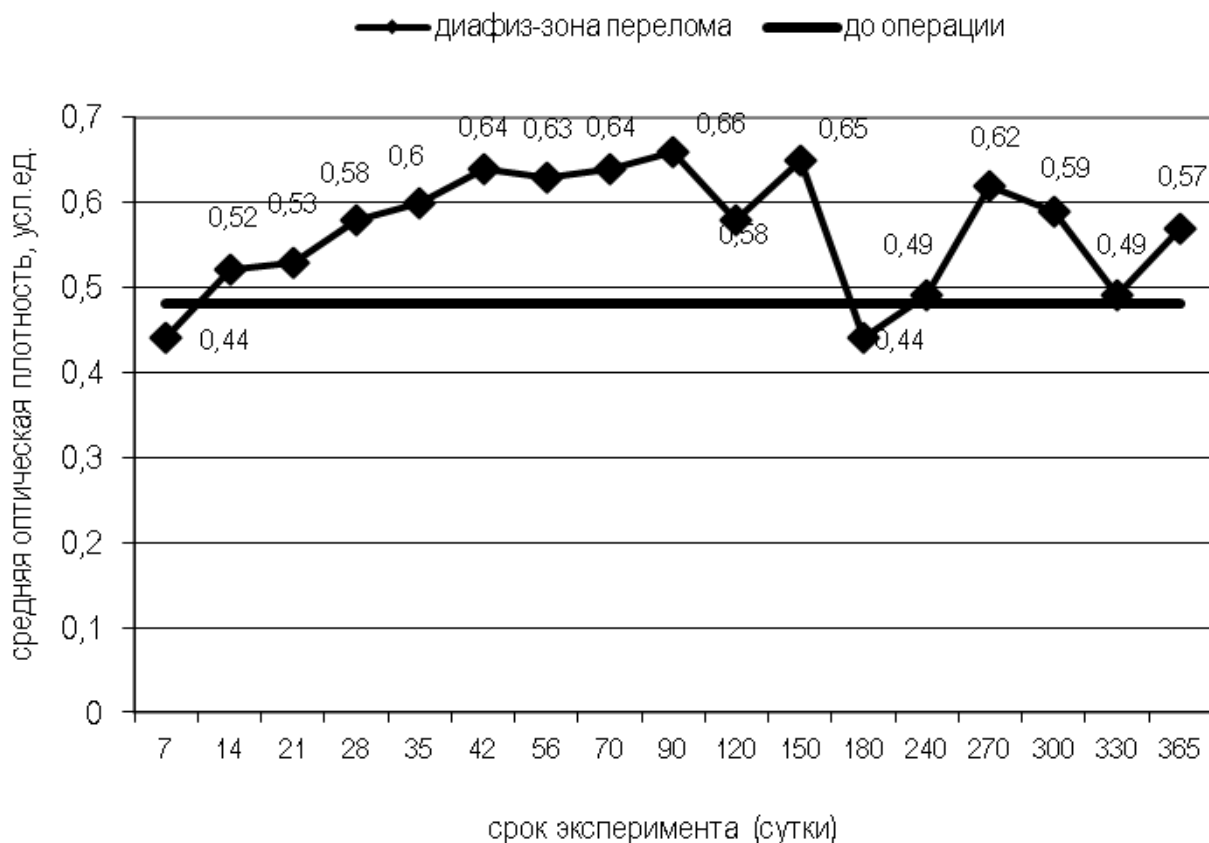


Рисунок 1.5 - Динамика СрОП

В КМП соотношение структур с различной степенью минерализации к данному сроку, существенно не изменялось, существенных различий не выявлено [52].

К 14 суткам в КМП более, чем в 5 раз увеличивалась доля высокоминерализованных структур ($p=0,003$), в КП – только в 2,8 раза ($p=0,10$), что приводило к росту показателей СрОП тени КМП ($p=0,02$), КП ($p=0,04$), соответственно, и тени зоны перелома ($p=0,02$) и появлению значимых различий по сравнению с предыдущим сроком наблюдения.

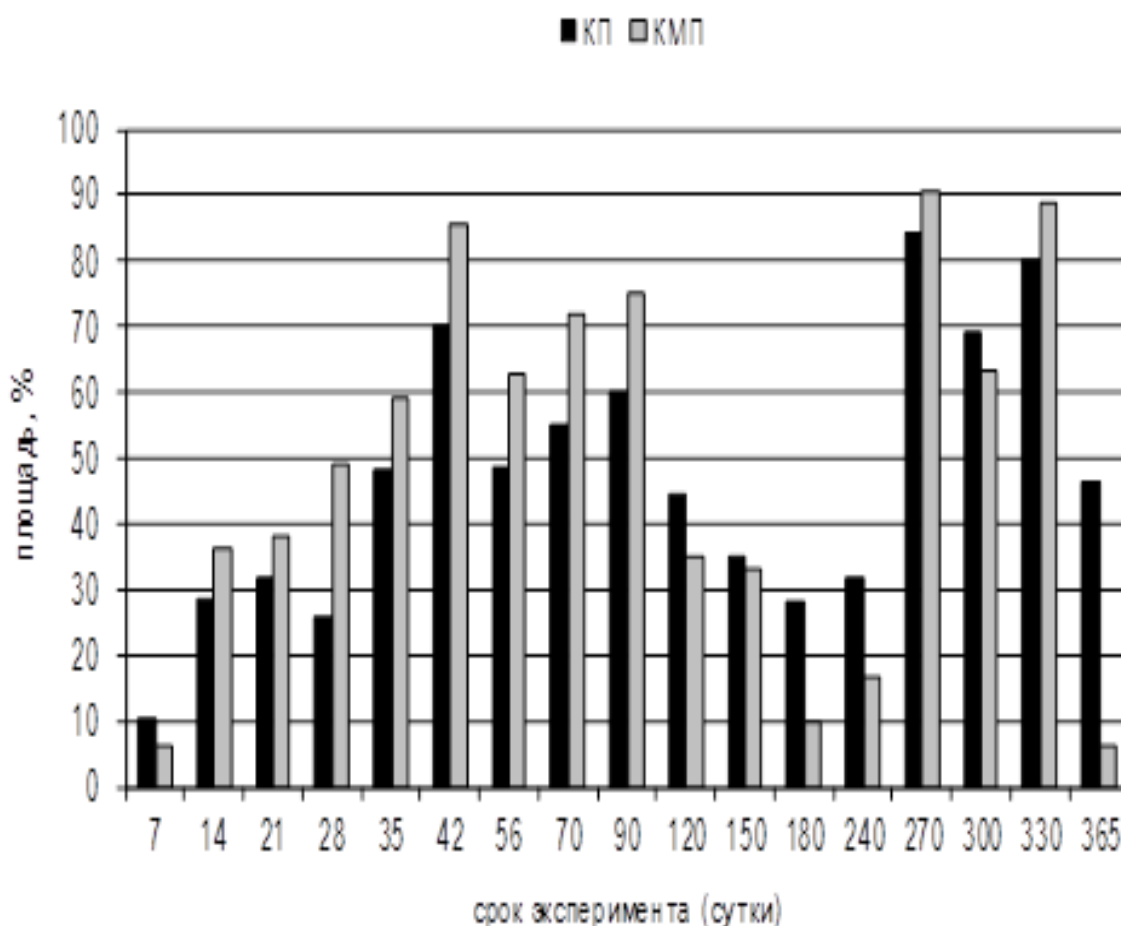


Рисунок 1.6 - Соотношение высоко - минерализованных структур в КП и КМП на этапах эксперимента

Увеличение доли высоко минерализованных структур как в КМП, так и в КП, происходило до 42 суток эксперимента, при этом начиная с 35 суток после операции показатели СрОП КП, КМП и, следовательно, зоны перелома, значительно превышали контрольные значения. До 90 суток доля высокоминерализованных структур в КМП была выше соответствующего показателя в КП, соответственно и СрОП тени КМП на изображениях рентгенограмм была выше СрОП КП [32].

К концу эксперимента (365 суток) СрОП зоны перелома оставалась выше дооперационных значений. Доля высоко минерализованных структур в КП в 7 раз превышала соответствующий показатель в КМП. Плотность КМП определяли средне минерализованные структуры, доля которых составляла 93,71 % (Рис. 1.6).

Исследования подтвердили первичное сокращение костных фрагментов через 3 недели после операции. Вокруг интрамедуллярной спицы формировался костный «футляр» из губчатого вещества, который срастался с эндостальной поверхностью костномозгового канала. Первичное сращение диафизарного перелома через 3 недели после операции позволяет произвести демонтаж аппарата внешней фиксации по истечению этого времени [23].

2.3 Примеры получения ионно-плазменных покрытий на основе нитридов титана и циркония в ортопедии

Нанесение защитных и декоративных покрытий с использованием вакуумных ионно-плазменных методов напыления является одним из самых современных способов обработки поверхности. Эти методы пользуются большой популярностью благодаря экологической чистоте производства и высокому качеству получаемых декоративно-защитных плёнок. Используя вакуумные методы нанесения защитно-декоративных покрытий, можно формировать поверхностные плёнки из различных металлов и их соединений: титана, циркония, алюминия, серебра, хрома, никеля, ниобия, тантала, нержавеющей стали, нитрида титана ($TiNx$), нитрида циркония ($ZrNx$), оксида титана ($TiOx$), оксида циркония ($ZrOx$), оксида алюминия (Al_2O_3), оксикарбида титана ($TiCxOy$), оксикарбида циркония ($ZrCxOy$), карбонитрида титана (Ti_xNyCz), карбонитрида циркония (Zr_xNyCz) и т.д. Таким образом, эти материалы используются для изготовления биосовместимых покрытий, для безопасного использования импланта в организме человека [7-10].

ООО «ДентПром» оказывает услуги по нанесению износостойких и декоративных покрытий, методом ионно-плазменного напыления в вакууме, на металлические зубные протезы (МЗП) включая бюгеля, кламмеры, брекететы. Наше предприятие разработало и внедрило метод нанесения

износостойких покрытий на цельнолитые совместимые металлокерамические зубные протезы – «сталь-керамика».

Материалы, используемые ООО «ДентПром» для нанесения защитно-декоративных покрытий, являются карбонитрид титана и нитрид циркония. Изделия с покрытием из карбонитрид титана и нитрид циркония имеют высокие потребительские свойства: разнообразную цветовую гамму, высокую стойкость к воздействиям окружающей среды, продолжительные сроки эксплуатации, обладают совместимостью с биологическими тканями и повышенной бионейтральностью.

Наносимые покрытия:

- карбонитрид титана, Ti_xNyCz (цвет желтый под золото);
- нитрид циркония, $ZrNx$ (цвет серебристо-белый с желтоватым оттенком).

ООО «ДентПром» регулярно проводит контроль качества наносимого покрытия на МЗП, методом лабораторных испытаний по ГОСТ Р 51058-97. Ионно-плазменное напыление разрешено к применению в стоматологии «Комитетом по новым технологиям и стоматологическим материалам при МЗРФ», ГОСТ Р 51058-97 принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 18.06.1997г. № 214.

ООО «ДентПром» дает гарантию на выполненные работы один год с момента постановки МЗП клиенту [7].

Оценка типовых составов и режимов ионно-плазменных нитридных покрытий используемых в стоматологии. В качестве основы для изготовления металлических элементов зубных протезов чаще всего применяется полированная нержавеющая сталь марки Х18Н9Т с шероховатостью поверхности $Ra=0,02$ мкм. Для соединения изделий из нержавеющей стали использовался припой серебряный ПСр МЦ-37, в состав которого входят серебро, медь, цинк, висмут, кадмий и другие элементы. Впоследствии на паяный протез напылялось защитное покрытие методом

ионно-плазменного напыления на установке типа «Юнион». В качестве материалов для напыления были использованы такие элементы как нитрид титана, нитрид циркония и хром [47].

2.4 Разработка технологических решений по созданию безопасных материалов с биосовместимыми покрытиями

Изобретение относится к медицине, а именно к ортопедической стоматологии, и может быть применено при изготовлении зубных протезов.

Известен способ нанесения жаростойкого металлокерамического покрытия, при котором рабочую поверхность детали покрывают чередующимися слоями из жаростойкого и жаропрочного металлокерамического материала, представляющего собой слои тугоплавких окислов металлов, разделенных компенсационными слоями пластичного металла (Пат. РФ N 2309194, кл. C23C14/34, заявлено 11.01.2005, опубл. 27.10.2007). Однако известный способ не обеспечивает получение необходимого цвета при нанесении на зубные протезы и не отвечает санитарно-гигиеническим требованиям [30].

Известен также способ получения керамических покрытий на поверхности зубных протезов, который включает нанесение покрытий методом плазменного напыления, причем вначале наносят пористый слой из металла, идентичного металлу основы, затем наносят слои из смеси металла и керамики, плавно увеличивая от слоя к слою содержание керамики от 20 до 90%, последним напыляют слой керамики (Пат. РФ N 2223066, кл. A61C13/08, A61C5/10, заявлено 14.10.2002, опубл. 10.02.2004), который принят за прототип). Однако покрытие, получаемое по известному способу, принятому за прототип, имеет повышенную пористость, толщину, хрупкость, не обеспечивает максимальную адгезионную прочность, невозможно регулировать цвет покрытия при нанесении [41].

Техническим результатом от использования заявляемого способа является значительное снижение толщины керамического покрытия наносимого на зубной протез, уменьшение обточки зуба, возможность использования штампованных протезов, значительное уменьшение хрупкости керамического покрытия при сохранении твердости, возможность регулирования цвета протеза в широком диапазоне уже на стадии его производства [27].

Сущность изобретения заключается в том, что производят струйно-абразивную обработку внутренней поверхности и ионную полировку внешней поверхности зубного протеза с целью ее активации, затем с использованием вакуумного ионно-плазменного напыления наносят переходной подслоя металла, идентичного металлу основы, нано-градиентные чередующиеся дисперсно армированные твердые слои с повышенным содержанием керамики и пластичные армирующие компенсационные слои с пониженным содержанием керамики, а последним напыляют облицовочный твердый слой из смеси металла и керамики толщиной 1-5мкм, при этом общая толщина наносимого покрытия составляет 5-20мкм [4].

Такая совокупность признаков предлагаемого способа позволяет достичь как механической твердости, так и пластичности при малой толщине покрытия. Армирующие слои с повышенным содержанием металла позволяют исключить трещинообразование, сколы и хрупкое разрушение, повышают когезионную прочность покрытия. Нано-структурное состояние отдельных слоев повышает прочность получаемого покрытия, которая приближается к теоретической. При этом происходит плавное изменение свойств между слоями, что также повышает механические характеристики покрытия. Керамические слои дисперсно армируются металлическим компонентом, что значительно повышает их пластичность [34].

Способ заключается в том, что сначала производят струйно-абразивную обработку внутренней поверхности и ионную полировку внешней поверхности металлического зубного протеза. Затем напыляют сепарированными плазменными потоками (вакуум до $2,5 \times 10^{-5}$ мм.рт.ст.) переходной подслоя Zr толщиной 10 нм, после чего через дозатор подают смесь активных газов из 50-100% O₂ + 0-50% N₂ и снижают вакуум до $2,5 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст. В результате плазмохимических реакций образуется дисперсно армированный слой толщиной 30-70 нм, состоящий из 5-10% Zr, 50-100% ZrO₂ и 0-50% ZrN. Затем уменьшая подачу и регулируя соотношение концентраций O₂ и N₂, получают пластичный армирующий компенсационный слой толщиной 5-20 нм, состоящий из 60-100% Zr + 0-40% ZrO₂ + 0-40% ZrN. Напыляют 100 чередующийся слоев ZrO₂+ZrN и Zr+ZrO₂+ZrN, при этом происходит плавное изменение свойств покрытия, что способствует увеличению его адгезионной прочности [56].

На финишной стадии (вакуум $2,5 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст., реакционная среда – активные газы O₂+N₂.) наносят облицовочный слой толщиной 1-5 мкм из смеси 40-90% ZrO₂, 10-60% ZrN и 5-10% Zr, изменяя процентное соотношение компонентов в зависимости от требований к цвету зубного протеза [45].

Примером применения предлагаемого способа может служить процесс нанесения покрытия на серию протезов из нержавеющей стали X25H10T. Сначала производят струйно-абразивную обработку внутренней поверхности протезов, после чего изделия помещают в вакуумную ионно-плазменную установку и создают вакуум 2×10^{-5} мм.рт.ст. Производят ионную очистку: - предварительная очистка: обработка тлеющим зарядом, ток дуги 0А, ускоряющее напряжение 1,5-2кВ, среда – аргон, вакуум 5×10^{-2} мм.рт.ст., время 10мин.- финишная очистка и нагрев до температуры 500°C: катод Zr, среда – аргон, вакуум $2,5 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст., ток дуги 50-70А, ускоряющее напряжение 700В. Затем напыляют сепарированными потоками (ток дуги 50-

70А, ускоряющее напряжение 200В, вакуум $2,5 \times 10^{-5}$ мм.рт.ст.) переходный подслоя Zr толщиной 10 нм. После чего через дозатор подают смесь активных газов 75 % O₂ + 25% N₂, снижая вакуум до $2,5 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст. В результате плазмохимических реакций образуется дисперсно армированный слой толщиной 50нм, состоящий из 75% ZrO₂, 15% ZrN и 10% Zr. Уменьшают

подачу O₂ и N₂, изменяют их соотношение до 80% и 20% соответственно, увеличивают вакуум до $0,5 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст. и таким образом получают пластичный армирующий компенсационный слой толщиной 10нм, состоящий из 80% Zr + 10% ZrO₂ + 10% ZrN. Нанесают 100 чередующийся слоев 75% ZrO₂+15% ZrN+10% Zr и 80% Zr+10% ZrO₂+10% ZrN [33].

На финишной стадии наносят облицовочный слой толщиной 2мкм из смеси 70% ZrO₂ + 20% ZrN + 10% Zr, получая таким образом покрытие цвета С2 по стандартизированной шкале оттенков визуального восприятия цвета зубов. Общая толщина покрытия составляет 8 мкм. Заявленный способ предполагается применять в ортопедии при изготовлении металлокерамических зубных протезов.

Использование изобретения ведет к снижению толщины протеза и повышению его прочности, ударной вязкости и эстетичности, получаемое покрытие соответствует санитарно-гигиеническим требованиям [3].

Предлагаемый способ обеспечивает технический эффект и может быть осуществлен с помощью известных в технике средств. Следовательно, он обладает промышленной применимостью, а так же благоприятно влияет на организм человека. И полностью является биосовместимым [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследовательской работы можно сделать следующие выводы:

Сравнительный анализ способов и методов получения биосовместимых материалов, позволил выделить наиболее перспективный способ, нанесения на существующие имплантаты биосовместимых защитных покрытий без вреда для здоровья человека. В результате можно сформировать высококачественные оксидные покрытия различной толщины. Достоинство технологии и минимальное число параметров - температура и время выдержки. Существуют установки, которые позволили получать биоактивные кальции на фосфатные покрытия.

Анализируя примеры ионно-плазменных покрытий, можно сформировать поверхностные плёнки из различных металлов и их соединений: титана, циркония, алюминия, серебра, хрома, никеля, ниобия, тантала, нержавеющей стали, нитрида титана (TiN_x), нитрида циркония (ZrN_x), оксида титана (TiO_x), оксида циркония (ZrO_x), оксида алюминия (Al_2O_3), оксикарбида титана (TiC_xO_y), оксикарбида циркония (ZrC_xO_y), карбонитрида титана ($Ti_xN_yC_z$), карбонитрида циркония ($Zr_xN_yC_z$).

Анализ проблемы показал, что опасным для организма человека является состав имплантов. Существующие материалы содержат вредные химические вещества, такие как тяжелые металлы, которые разрушают кости, вызывают патологические применения в организме человека. Решением этой проблемы стало возможным создание новых имплантатов с покрытиями из безопасных материалов, обладающих механическими свойствами и биосовместимостью с живым организмом, таких как оксид циркония.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Арудянов, А.И. / Плазменный метод. Учебник.– М.: Высшая школа Москва «МИА» 2009. – 1720с.
2. Арбаков, А.С. / Молекулярная и иммунная токсичность наночастиц CoCr в артропластике тазобедренного сустава. Тенденции Россия 2012. – 18с.
3. Александров, И. А. / Алюминий токсичен для организма. Россия – 2003. – 280 с.
4. Александров, И. А. / Керамика и ее соединение. – М.: Химия, 2002. – 320 с.
5. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: в 2-х кн. / Т.Г. Ахметов – М.: Высш. шк., 2002. – С. 548 – 564.
6. Бакланова, П.И. Лебедев. И.И. / Зубные имплантаты с решетчатой структурой, изготовленные методом селективной лазерной таянии / Международная виртуальная исследовательская конференция по техническим дисциплинам. Словакия – 2014. – № 2. – С. 14 – 17.
7. Бакластова, А.В. / Справочная по костной клетке / Энергоатомиздат Россия. – 2006. – 327 с.
8. Балыц, С.А. Косма, С.С. Кесслер, В.К. / Исследования по улучшению качества наружных поверхностей деталей, выполненных УУЗР / Прикладная механика и материалы / Современные технологии в производстве. Россия. – 2015 – стр. 193 – 198.
9. Билли, Ф. Самплебб, П. / Нано- токсикология частиц износа металла в общей суставной артропластике: обзор существующих концепций. Великобритания. – 2010 –стр. 65 – 70.
10. Боушер, Д.Г. Хуссейн, А. Уильямс, П.А. Шелтон, Ю.К. / Симулятор хип- симулятора «металл-металл» изучает увеличение площади поверхности изнашиваемых частиц из-за «тяжелой» активности пациента. США – 2006, 220: 279–87.

11. Брито, М.Е. / Разработки в пористом, биологическом и геополимерном / Керамика инженерные и научные труды. Великобритания. – 2011 – том 28.
12. Хватова, В.А. / Клиническая гнатология. Москва «Медицина» – 2005.
13. Белошенко, В.В. Курякина, М.М. Лапкин, Р.В. / Анатомо-физиологические особенности челюстно-лицевой области. Россия, 2006. – 14 с.
14. Парасквич, В.Л. / Дентальная имплантология: Основы теории и практик ООО «Юнипресс» Москва – 2004. – № 15. – С. 121 – 126.
15. ГОСТ Р 51058-97. Протезы зубные металлические с защитными покрытиями. Технические условия.
16. Трезубов, В.Н. Щербаков, А.С. / Ортопедическая стоматология / Пропедевтика и основы частного курса «МЕДпресс-информ» Москва – 2008.
20. Волков, О.И. / Чувствительность вкуса к основным вкусам и металлическим ощущениям. Россия – 2008. – № 25. – С. 510 – 517.
21. Вьентьян, М.В. / Травматология и ортопедия. Россия. – 2014. – № 8. – С. 7 – 9.
22. Гельперин, Н.И. / Основные процессы и аппараты химической технологии. / Н.И. Гельперин – М.: Химия, 1981.
23. Гляденов, А.К. / Теоретическое и эмпирическое моделирование течения, прочность, выщелачивание и микроструктурные характеристики V-образного пористого, керамические фильтры для воды / докторская диссертация, публикация. Россия. – 2000. – № 3428662. – С. 6 -9.
24. Госвами, М.М. Абхинав, В.А. / Оценка момента введения зубного имплантата с помощью ручного храповика – 2013. – № 5. – С. 12 – 16.
25. Данилинов, А.Р. / Безопасность жизнедеятельности. Россия. – 2003. – М: – 561 с.

26. Девярых, Г.Г. Влияние цинка на восприятие человеческого вкуса / Журнал пищевых продуктов / Г.Г. Девярых, Ю.Е. Елинин— М.: Наука, 1981.
27. Девярых, Г.Г. Производство титана. / Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев — М.: Высшая школа, 2005.
28. Добындо, М.Н. Обеспечение экологической безопасности производства металла/ А.Я. Гильбух, М.Н. Добындо – Самара: Издательство «Учебная литература», 2002.
29. Драгинов, А.Л. Статья про пищевые промышленности / А.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. Москва – 2008. – № 25. – С. 510 – 517.
- 30 Пат. РФ N 2309194, кл. C23C14/34, заявлено 11.01.2005, опубл. 27.10.2007.
31. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты в ортопедии. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
32. Источник: <http://www.rikom-dent.ru/> <http://dentures.net/flexible-dentures.html>
33. Источник: <http://www.prettau.ru> <http://wooordhunt.ru>
34. Иманиши, Р.Ф. / Чугун, трехмерный печатный пяточный протез после полной Россия. – 2015 № 10 – С. 83–87. «информ» Москва – 2011. 15. <http://www.medtime43.ru/>
35. Карман, М.А. / Исследование переменных дизайна фильтра керамического фильтра. Колумб. – 2014. – № 5. С. 3 – 6.
36. Кобб, А.Г., Шамальзред, Т.П. / Клиническое значение высвобождения ионов металлов из артропластики тазобедренного сустава кобальт-хром металл-металл. Н. – 2006, 220: 385–98.
37. Коган, В.Б. / Титан в производстве – Л.: Химия, 1971. - 432 с.
38. Кукин, П.П. Лапин, В.Л. Подгорных, Е.Л Ортопедические имплантаты следующего поколения с помощью аддитивного производства с использованием электронного лучевого плавления / Международный журнал биоматериалов Росси. – 2012 – ID статьи 245727.

39. Купин, В.В. Лапин, В.Л. Безопасность технологических процессов и производств / Охрана труда Россия. –М.: Высшая школа, Россия. 2000. – 432 с.
40. Кутепов, А.М. Бондерева, Т.И. / Общая химическая технология. М.:Высш.шк.,1985. 448 с.
41. Пат. РФ N 2223066, кл. А61С13/08, А61С5/10, заявлено 14.10.2002, опубл. 10.02.2004
42. Лавлестм, К.Н. Рузендов, К.А. / Штифтово-культовая конструкция Высшая школа, Россия. - 2008. - № 85. – С. 308 -313.
43. Лебедева, С.А. Орлов, Ю.Н. Саяпина, М.А «Нержавеющая сталь» Россия , 2014, 56-60 с.
44. Леонтьева, А.И., Брянкин, К.В. / Общая химическая технология Учеб.пособие. – 2004.
45. Лимов, Ю.В. Титан в травматологии / Е.В. Алексеев, В.П. Саломеев, Е.А. Пугачев, М.: ИНФРА-М, 2007.
46. Маньковский, Ш.А. Толчинский, А.Р. Теплообменная аппаратура химических производств – Л.: Химия, 1976. –368 с.
- методы её исследования» Москва «Медицинская книга» – 2005.
47. Аболмасов Н.Г., Аболмасов Н.Н., Бычков В.А. «Ортопедическая стоматология», восьмое издание «МЕДпресс» Россия – 2001.
48. Николас, А.Д. / Частичные съёмные протезы «МЕДпресс» Москва – М., 2002. – С. 39–41.
49. Орлов, В.П. Материалы и методы разработки имплантатов / Учебное издание. Екатеринбург: УГЛТУ, 2002.– 121с.
50. Под редакцией Копейкина, В.Н. Ортопедическая стоматология, второе издание «Медицина» Москва – 2001.
- Предпочтение - М.: Инфра, 1999.
51. Маркскорс, Р.А / Цельнолитые съёмные протезы ООО «Юнипресс» Россия - 2002.

52. Робертс, М.К. / Полевые испытания керамического фильтра с пропитанной серебром. Россия. –2014. – № 7. – С. 14 –18.
53. Берсудский, С.О. / Избранные лекции по патофизиологии Самара«Изд-во СГМУ» - 2004.
54. Сабов, А.О. Распространение ошибок и толерантность в проблемы проектирования и анализа напряжений / Недавние успехи в стрессе, анализ: новые концепции и методы и их практическое применение. / Объединенный британский комитет по анализу напряжений Британия. – 29 марта 2003. – № 8. С. 12 –19.
55. Стабников, В.Н. / Расчет и конструирование контактных устройств ректификационных и абсорбированных аппаратов. – Киев: Техника, 1970. – 208 с.
56. Толчинский, А.Р. Шестимесячный мониторинг на местах керамики с точками использования фильтр воды с использованием H₂S / Магистрат инженерных наук Россия. – 2006. – № 8. – С. 142 с.
57. Урбан, Р.М., Джакобс, Д.Д., Томлинсон, М.Д. / Распространение изнашиваемых частиц в печени, селезенке и брюшных лимфатических узлах пациентов с заменой бедра или колена. США – 2000; 82: 457–76.
58. Хосман, А. Бульстра, С.К. Бусшер, Д. / Влияние износа металла на металл на иммунную систему хозяина и инфекцию в артропластике тазобедренного сустава. Акта Ортопедии. – 2010; 81: 526–34.
59. Якименко, Л.М. Производство Титана, неорганических продуктов из титана / Л.М. Якименко – М.: Химия –1974. – С. 600.
60. Rotaru, H. Schumacher, R. / Selective laser melted titanium implants: a new technique for the reconstruction of extensive zygomatic complex defects, Maxillofacial Plastic and Reconstructive Surgery, 37(1): 1 – 2015.
61. Kroonenburgh, I. Lambricht, J. Poukens, K. / Doctor and engineer creating the future for 3D printed custom made implants. Digital Dental News, Pp. 60-65 - 2012.

62. Biemond, J.E. Hannink, F. Verdonschot, N. Buma, H. / Bone ingrowth potential of electron beam and selective laser melting produced trabecular-like implant surfaces with and without a biomimetic coating. *J Mater Sci: Mater Med*, 24: 745–753 - 2013. <https://www.researchgate.net>

63. Imanishi, P.F. / Choong, Three-dimensional printed calcaneal prosthesis following total calcanectomy, *Int J Surg Case Rep*, 10: 83–87, 2015.

64. Murr, S.M. Gaytan, E. Martinez, R.B. / Wicker, Next Generation Orthopaedic Implants by Additive Manufacturing Using Electron Beam Melting, *International Journal of Biomaterials*, Article ID 245727, 2012.

65. Nouri A., Hodgson P.D., Wen, Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, *Biomimetics Learning from Nature*, Ed. AmitavaMukherjee - InTech, 2010. <https://science-education.ru>

66. Cosma, S.C. Balc, J.T. Moldovan, C.K. / Surface Treatments Applied on Titanium Implants, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 26(1):41–48, 2015.