



Плазменно-электролитическое оксидирование как перспективное покрытие для дентальных имплантатов

Е.В. Парфенов

В.С. Дюрягин

Плазменно-электролитическое оксидирование (англ. plasma electrolytic oxidation) ПЭО (PEO) — процесс формирования оксидного покрытия на титане, сочетающий два механизма — анодное электрохимическое окисление и плазменное воздействие микроразрядов [1]. Синоним ПЭО — микродуговое оксидирование (МДО) [2]. Процесс ПЭО был разработан в Сибирском отделении РАН в 1960е года и использовался в СССР для покрытия деталей авиационных и космических аппаратов, а также различных узлов подводных лодок [3].

Также, как и авиационный титан, процесс ПЭО пришел из аэрокосмической промышленности в медицину на рубеже 2000 годов. Расширяющееся научное сотрудничество и академическая

мобильность способствовали обмену технологиями между странами бывшего СССР и Западной Европой, США и Китаем. Поэтому технологии ПЭО начали широко изучаться и внедряться в промышленность во всем мире [4]. Важную роль в развитии процессов ПЭО, особенно в применении для имплантатов, сыграл А.Л. Ерохин, в настоящее время работающий в Университете Манчестера. Его пионерские работы 1999–2000 года по систематизации предметной области плазменно-электролиза, а также по покрытию титанового сплава VT-6 (Grade 5) показали возможность получения биосовместимых покрытий на имплантатах [5]. Наиболее активной группой в мире области ПЭО покрытий является научная школа чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкова, рабо-

тающая во Владивостоке и разрабатывающая покрытия для титановых и магниевых имплантатов [6, 7].

Особенностью ПЭО покрытия является биомиметическая морфология поверхности — пористая структура, имитирующая морфологию кости (рис. 1). В ходе процесса ПЭО происходит анодное электрохимическое окисление титана под действием электрического тока с образованием оксидов титана — рутила и анатаза. Наличие диэлектрической пленки на поверхности металла приводит к тому, что все напряжение технологического источника питания, достигающее 600 В, прикладывается к тонкому слою оксида, в котором развивается электрический пробой, выглядящий на фотографии процесса ПЭО как множественные микроразряды. Высокая температура

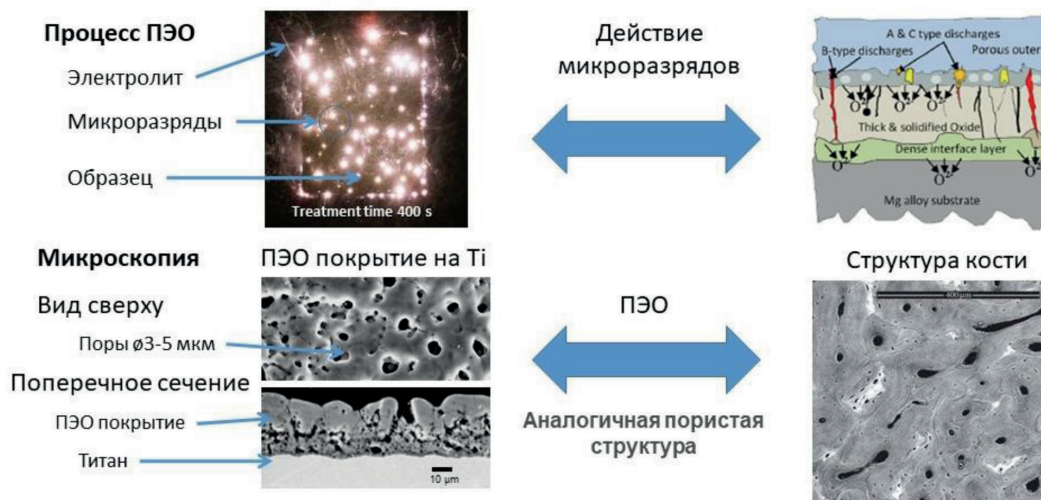


Рис. 1. Механизм плазменно-электролитического оксидирования, приводящий к биомиметической морфологии покрытия

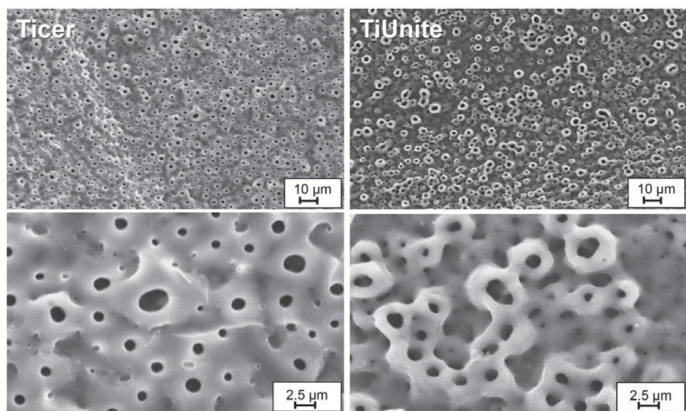


Рис. 2. Морфология поверхности имплантатов Ticer и TiUnite [8]

в плазме разряда приводит к точечному плавлению оксидного слоя, который быстро остывает при контакте с электролитом. Так формируется пористая морфология ПЭО покрытия, которая оказывается сильно похожей на морфологию костной ткани человека. Подобное сходство начали использовать при разработке покрытий для дентальных имплантатов нового поколения.

В 2000 году фирма Nobel Biocare (Швеция) начала выпускать дентальные имплантаты TiUnite с ПЭО покрытием, имеющим пористую структуру на основе диоксида титана TiO_2 , насыщенного фосфором.

Чуть позже появляются работы по использованию метода ПЭО на других дентальных имплантатах: Ticer (ZL-Microdent, Германия), BioSpark (Keystone Dental, США) и других [8]. Сравнение морфологии поверхности имплантатов Ticer и TiUnite приведено на рис. 2.

Аналогичные работы ведутся и в России. На рис. 3 показана морфология ПЭО покрытий на имплантатах ИРИС [9] и NCTi. Сравнение рисунков 2 и 3 показывает, что покрытие ИРИС обладает менее выраженным рельефом микропор и имеет большее сходство с покрытием Ticer, а покрытие имплантатов NCTi имеет

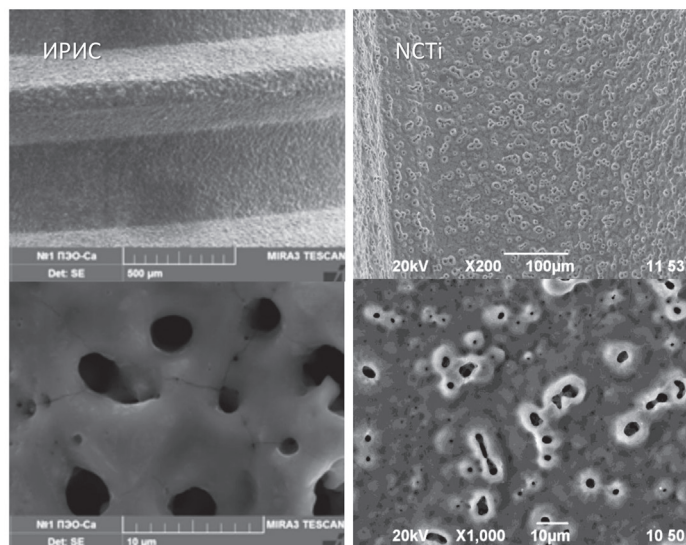


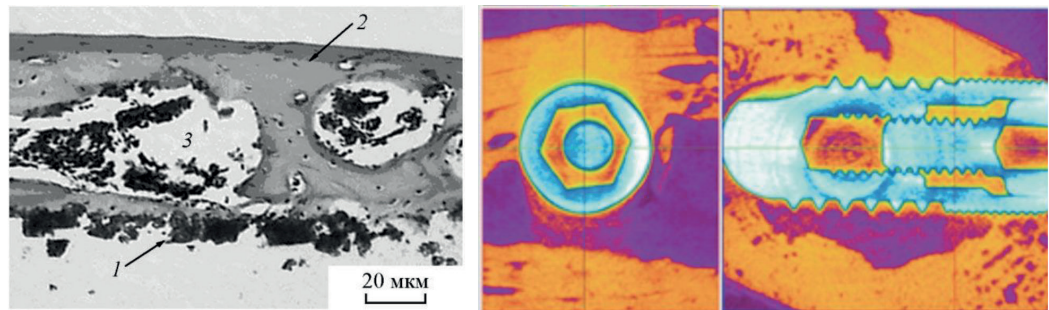
Рис. 3. Морфология поверхности имплантатов ИРИС («НПК ЛИКОСТОМ») [9] и NCTi («НС Технология») с ПЭО покрытием

большее сходство с TiUnite. Помимо морфологии, покрытия имеют схожий элементно-фазовый состав [10]. Важной особенностью ПЭО покрытия является возможность наполнения пор биологически активными веществами, например, антибиотиками или факторами роста [11, 12].

За прошедшие 20 лет число научных статей в области ПЭО в ведущих мировых журналах увеличилось с 5...10 в год до 500...700 в год, причем около 20% (а это 100...140 статей в год) посвящены покрытиям на титановых имплантатах. Соответственно, исследуются, как коррозионные свойства ПЭО-покрытий в модельных средах (раствор Рингера, Хэнкса, Кокубо и других), так и биологические характеристики в тестах *in vitro* (на клеточных линиях фибробластов, остеобластов, мезинхемальных стволовых клетках и других). Отдельно необходимо отметить широкий спектр испытаний *in vivo* на подопытных животных (крысы, кролики, свиньи и другие), показывающие улучшение биосовместимости изделий с ПЭО покрытиями в сравнении с непокрытым титановым сплавом.

На рис. 4 приведены примеры результатов *in vivo* испытаний имплантатов с ПЭО покрытиями на мышах (рис. 4а) и на овцах (рис. 4б). Анализ гистологической картины показывает на высокое сродство к кости у имплантатов с ПЭО покрытиями.

Наши исследования ПЭО-покрытий, проведенные на фибробластах человека, показывают рост пролиферации клеток на 20% на ПЭО покрытии на нано-титане [13]. Исследования на клеточных линиях ФЛЭЧ и MG-63 показывают повышение степени пролиферации



а)

б)

Рис. 4. Морфологическая структура тканевых пластинок, выросших на ПЭО покрытиях в тесте эктопического костеобразования у мышей (а): 1 — фрагменты ПЭО покрытия, 2 — костная пластинка, 3 — лакуны, заполненные красным костным мозгом [6]; визуализация данных микроКТ-исследования в программе DataViewer, мультипланарная реформация (б): оранжевый цвет — кортикальная кость в области шейки и апекса имплантата, фиолетовый цвет — губчатая кость в области тела имплантата [9]

клеток на ПЭО-органических покрытиях на 30–40% на титане [12]. Исследования, проведенные на МСК жировой ткани крысы показывают на увеличение пролиферативной активности МСК через 7 суток на 55–60% на ПЭО покрытии в сравнении с подложкой из титана ВТ-6.

Таким образом, применение покрытий на основе плазменно-электролитического оксидирования позволяет сформировать биомиметический функциональный слой на поверхности имплантатов, повышающий биосовместимость устройств по сравнению с необработанной поверхно-

стью. Известны как зарубежные, так и российские разработки дентальных имплантатов, имеющих ПЭО покрытие, что позволяет рекомендовать применение подобных изделий в стоматологической практике.

Литература

1. Aliofkhaezrai M., Macdonald D. D., Matykina E., Parfenov E. V., Egorkin V. S., Curran J. A., Troughton S. C., Sinebryukhov S. L., Gnedenkov S. V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H. F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations // *Applied Surface Science Advances*. — 2021. — Т. 5. — С. 100121.
2. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3 т. Т. I: Микродуговое оксидирование. / Эпельфельд А. В., Белкин П. Н., Борисов А. М., Васин В. А., Крит Б. Л., Людин В. Б., Сомов О. В., Сорокин В. А., Суминов И. В., Францкевич В. П. — М.: СПб.: Ренеме, 2017. — 648 с.
3. Белеванцев В. И., Терлеева О. П., Марков Г. А., Шулепко Е. К., Слонова А. И., Уткин В. В. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // *Защита металлов*. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 469–484.
4. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S. J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Т. 122, № 2–3. — С. 73–93.
5. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Т. 130, № 2–3. — С. 195–206.
6. Гнеденков С. В., Шаркеев Ю. П., Синебрюхов С. Л., О. А. Хрисанфова, Легостаева Е. В., Завидная А. Г., Пузь А. В., Хлусов И. А. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане // *Перспективные материалы*. — 2011. — Т. 2, № 2. — С. 49–59.
7. Gnedenkov A. S., Sinebryukhov S. L., Filonina V. S., Plekhova N. G., Gnedenkov S. V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. — 2022. 10.1016/j.jma.2022.05.002.
8. Kaluderovic M. R., Schreckenbach J. P., Graf H. L. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition — From the past to the future // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. — 2016. — Т. 69. — С. 1429–41.
9. Мураев А. А., Мурзабеков А. И., Иванов С. Ю., Тарасов Ю. В., Орлов Е. А., Долгалев А. А. Модификация поверхности дентальных имплантатов с помощью плазменного электролитического оксидирования // *Современные технологии в медицине*. — 2023. — Т. 15, № 3. — С. 18–25.
10. Стоцкий А. Г., Мукаева В. Р., Фаррахов Р. Г., Рааб А. Г., Парфенов Е. В. Исследование плазменно-электролитических покрытий на ультрамелкозернистом титане Grade 4 // *Вестник УГАТУ*. — 2020. — Т. 24, № 3 (89). — С. 36–44.
11. Kazek-Kesik A., Nosol A., Plonka J., Smiga-Matuszowicz M., Student S., Brzychozy-Wloch M., Krok-Borkowicz M., Pamula E., Simka W. Physico-chemical and biological evaluation of doxycycline loaded into hybrid oxide-polymer layer on Ti-Mo alloy // *Bioact Mater*. — 2020. — Т. 5, № 3. — С. 553–563.
12. Parfenova L. V., Lukina E. S., Galimshina Z. R., Gil'fanova G. U., Mukaeva V. R., Farrakhov R. G., Danilko K. V., Dyakonov G. S., Parfenov E. V. Biocompatible Organic Coatings Based on Bisphosphonic Acid RGD-Derivatives for PEO-Modified Titanium Implants // *Molecules*. — 2020. — Т. 25, № 1. — С. 229.
13. Parfenov E. V., Parfenova L. V., Dyakonov G. S., Danilko K. V., Mukaeva V. R., Farrakhov R. G., Lukina E. S., Valiev R. Z. Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment // *Surface and Coatings Technology*. — 2019. — Т. 357. — С. 669–683.

Е.В. Парфенов,
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В.С. Дюрягин,
Dental Synthesis
(ООО «НС Технологии»),
Челябинск, Россия