

И.В.Родионов

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А.Гагарина, Россия  
(E-mail: iv.rodionov@mail.ru)

## Физические основы технологии термического оксидирования медицинских имплантатов

Выполнены экспериментальные исследования комплекса свойств функциональных металлооксидных покрытий, получаемых на исходных шероховатых поверхностях медицинских имплантатов из нержавеющей стали 12X18Н9Т и титанового сплава ВТ16 способами воздушно-термического и паротермического оксидирования. Испытаниями *in vivo* установлено, что микропористые и морфологически гетерогенные термооксидные покрытия способствуют эффективному интеграционному взаимодействию имплантатов с костной тканью. Доказана принципиальная технологическая возможность получения и медицинского применения биосовместимых оксидных покрытий на стальных и титановых имплантатах при использовании различных реакционных окислительных сред — воздуха и перегретого водяного пара соответственно.

*Ключевые слова:* технология, термическое оксидирование, металлооксидные покрытия, реакционные окислительные среды, интеграционное взаимодействие.

### Введение

В настоящее время большой научно-практический интерес вызывают исследования физико-химических, механических и биологических свойств ряда металлооксидных соединений для получения биосовместимых покрытий, способных интегрироваться (срастаться) с костной тканью. Этот новый вид функциональных медицинских покрытий может с высокой эффективностью использоваться на различных технических системах и конструкциях имплантационного назначения, выполняемых из разных металлов и сплавов и применяемых в восстановительной медицине при лечении различных костных патологий опорно-двигательного аппарата и челюстно-лицевого отдела.

Оксидные биосовместимые покрытия, создаваемые на имплантатах различными методами термического оксидирования, защищают металлическую основу от коррозионного воздействия сред организма (кровь, лимфа, тканевая жидкость) благодаря электрохимическому защитному действию, существенно понижая склонность имплантатов к коррозии [1]. Пассивированные, коррозионно-стойкие имплантаты не вызывают длительных аллергических реакций организма, а также не оказывают токсикологического действия на окружающие биоструктуры, что относится к основным показателям биосовместимости имплантационных изделий. Данные свойства характеризуют инертность системы «имплантат–оксидное покрытие» к коррозионно-электрохимическому воздействию биожидкостей и во многом определяют продолжительность стабильного функционирования как ортопедических, так и стоматологических имплантатов.

Высокая прочность закрепления термооксидированных имплантатов в кости может обеспечиваться за счет создания оксидных покрытий со способностью эффективного физико-механического сцепления с прилегающей костью. Такая способность обусловлена наличием у металлооксидных покрытий системы элементов поверхности, характеризуемой выраженной шероховатостью и морфологической гетерогенностью. Структурно-гетерогенная, микропористая поверхность покрытий обеспечивает лучший контактный рост кости с более интенсивным протеканием тканевых реакций в сравнении с поверхностью, имеющей гладкий, однородный микрорельеф. Поэтому развитая оксидированная поверхность способствует, во-первых, активному прорастанию костных клеточных структур в поры и углубления оксидного слоя с протеканием процесса остеоинтеграции имплантатов, во-вторых, направленной регенерации кости и ускоренному остеогенезу [2].

Указанные особенности металлооксидных покрытий позволяют окружающим биоструктурам успешно адаптироваться к вживляемым имплантационным системам без протекания выраженных реакций отторжения.

Важной и актуальной проблемой эффективного применения термически оксидированных металлических имплантатов в челюстно-лицевой хирургии, травматологии и ортопедии является обоснованный выбор оптимальных параметров поверхностной структуры металлооксидных покрытий для обес-

печения их прочной взаимосвязи с окружающей костной тканью. Данная взаимосвязь может быть достигнута преимущественно за счет макро- и микроинтеграционного взаимодействия имплантируемых медико-технических конструкций с костью. При этом необходимо, чтобы сформированное на поверхности имплантатов металлооксидное биосовместимое покрытие обладало выраженной гетерогенной структурой с наличием большого количества открытых пор, размер которых должен обеспечивать нормальное проникновение костных клеток с последующим зарастанием всей поверхности костным регенератом. Так, для высокоэффективной остеоинтеграции медицинских имплантатов пористая структура оксидного слоя должна характеризоваться следующими параметрами: величиной суммарной открытой пористости на уровне 30–60 %, размером пор 20–200 мкм, глубиной пор 10–100 мкм.

Микропористые биосовместимые поверхности стимулируют репаративный остеогенез и обладают высокими osteoconductive свойствами. Наличие большого количества открытых пор приводит к существенному возрастанию величины удельной поверхности имплантатов, способствует адсорбции увеличенного количества адгезивных белков, ускоряет миграционные клеточные механизмы и транспортные биохимические системы, создавая оптимальные условия для образования новой костной ткани [3–5].

В настоящее время термические металлооксидные покрытия представляют большой практический интерес при их использовании на стальных (12X18H9T, 12X18H10T) и титановых (BT1–0, BT1–00, BT6, BT16) имплантатах. Формирование данных покрытий может осуществляться в специализированных электронагревательных устройствах (электропечи сопротивления, установки индукционного нагрева, печи паротермической обработки) с применением различных реакционных окислительных сред, представляющих воздух, перегретый водяной пар, смеси инертных и окисляющих газов [6–8].

Термическое модифицирование поверхности имплантатов с помощью процессов окисления позволяет придать им повышенные механические показатели за счет формирования на поверхности тонкого слоя собственных оксидов металлов, входящих в химический состав металлической основы. Образующиеся на поверхности металлооксидные соединения в виде покрытия отличаются от металла основы повышенными механическими, физическими и антикоррозионными характеристиками, а также способностью длительное время сохранять свои функциональные свойства без разрушения металлооксидной матрицы.

Наиболее распространенными способами термического окисления являются воздушно-термическое и паротермическое окисление, предполагающие использование в качестве реакционной технологической среды воздух и перегретый водяной пар соответственно.

Поэтому целью работы являлось исследование возможности получения на металлических имплантатах микропористых воздушно-термических и паротермических оксидных покрытий, способных срастаться с костной тканью.

#### Методика исследования

Образцами являлись имплантаты-остеофиксаторы в виде винтовых стержней для чрескостного остеосинтеза длиной 35 мм и диаметром 3 мм, изготовленные путем токарной обработки прутков из нержавеющей стали 12X18H9T (ГОСТ 5632–72) и титанового сплава BT16 (ГОСТ 19807–74).

Подготовка поверхности образцов перед термической обработкой проходила в несколько этапов, включающих пескоструйную обработку корундовым абразивом для получения исходной микрошероховатости, ультразвуковое обезжиривание в моющем растворе, промывку и сушку (рис. 1).

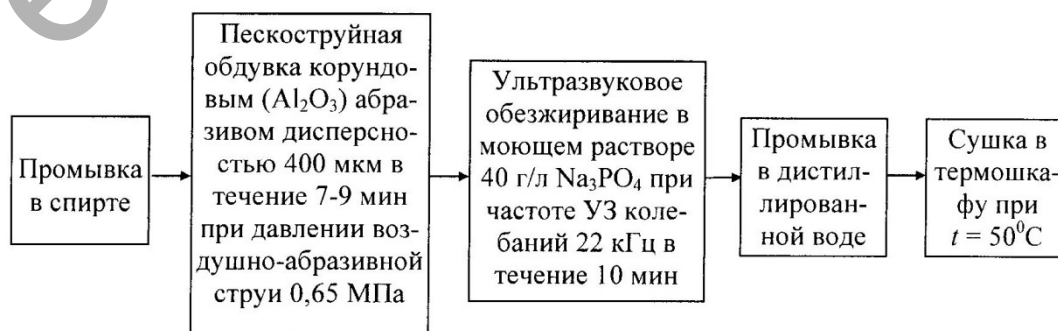


Рисунок 1. Схема операций предварительной обработки поверхности образцов

Термическая обработка проводилась с использованием двух способов: воздушно-термического и паротермического оксидирования.

Воздушно-термическое оксидирование проводилось для стальных образцов и осуществлялось в лабораторной трубчатой электропечи сопротивления со свободным доступом воздуха в ее рабочий объем. При воздушно-термическом оксидировании применялись температуры обработки 400 и 500 °С с продолжительностью 0,5 ч при каждой температуре. Образование покрытия происходило за счет взаимодействия стальной основы с кислородом воздуха при определенной температуре в печи. В результате такого реакционного взаимодействия на обрабатываемой поверхности формировались металлооксидные соединения, которые придавали ей комплекс повышенных физико-химических и механических свойств, отличных от свойств основного металла. Происходило термическое модифицирование поверхностных слоев образцов при сохранении химического состава и свойств основной металлической матрицы. За счет термохимических процессов фазообразования осуществлялось формирование на поверхности воздушно-термического металлооксидного покрытия без использования дополнительных материалов для получения покрытия.

Паротермическое оксидирование проводилось для титановых образцов в камерной электропечи экспериментальной нагревательной установки при температурах 550 и 650<sup>0</sup>С и выдержке 2 ч в атмосфере перегретого водяного пара. Паровая реакционная среда подавалась в камеру печи установки под давлением 1,2–1,3 атм, которое поддерживалось на протяжении всей продолжительности оксидирования. Получение термооксидных покрытий происходило в условиях взаимодействия поверхности титановых образцов с реакционными компонентами парогазовой среды, в результате чего формировались поверхностные металлооксидные системы определенной толщины и структуры.

К числу наиболее важных характеристик исследуемых термооксидных покрытий относились фазовый состав, толщина, шероховатость поверхности, пористость и морфология.

Определение фазового состава покрытий проводилось методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-4, снабженного рентгеновской трубкой с медным анодом, в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при сканировании брэгговского угла со скоростью 2 град/мин. Идентификация фаз на получаемых дифрактограммах осуществлялась с помощью данных картотек ASTM и JCPOS (1985 г.).

Толщина получаемых покрытий определялась с помощью цифрового толщиномера типа ТТ230.

Шероховатость поверхности формируемых покрытий исследовалась профилометрическим методом измерения параметров микронеровностей  $R_a$ ,  $R_{\max}$ ,  $S_m$  с применением микропроцессорного профилографа-профилометра «Калибр-117071».

Морфологические характеристики термомодифицированной поверхности изучались методом бесконтактного определения размерных параметров выступающих частиц и имеющихся углублений, включая поры. Для таких измерений и обработки их результатов использовался анализатор изображений микроструктур АГПМ-6М с микроскопом «Биолам» и цифровой камерой Sony, а также специальная компьютерная программа, объединенные в эффективный оптико-компьютерный комплекс, позволяющий бесконтактным методом определять размерные параметры морфологии получаемых термооксидных покрытий.

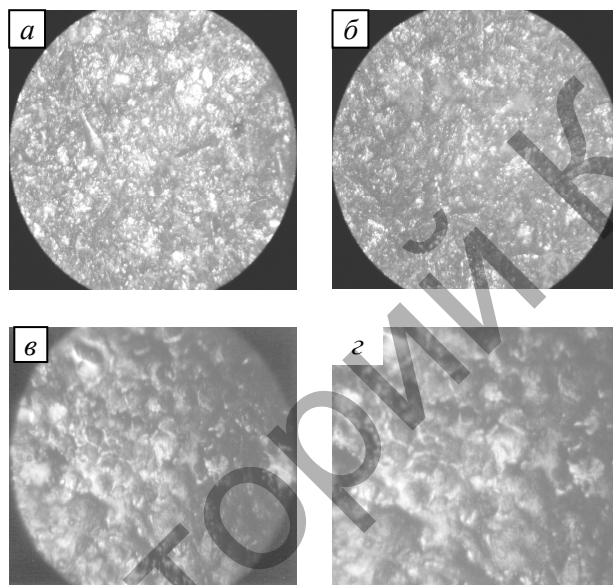
Для выполнения экспериментально-клинических испытаний термооксидированных стальных и титановых образцов использовались лабораторные животные (кролики породы «серый великан»), которым в большеберцовые кости на 50 суток устанавливались имплантаты. В период имплантации выполнялись наблюдения за функционированием образцов в организме, проводились лабораторные медико-биологические исследования. После удаления образцов с помощью оптической микроскопии оценивалось влияние микропористой структуры их воздушно-термических и паротермических оксидных покрытий на характер взаимодействия с костной тканью.

#### *Результаты исследования и их анализ*

При исследовании характеристик термооксидированных поверхностей стальных и титановых образцов было установлено, что покрытия на стали 12Х18Н9Т, полученные способом воздушно-термического оксидирования, имеют в основном четырехфазную структуру, включающую интерметаллид  $\text{FeNi}$ ,  $\text{Fe}$ , оксиды  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксиды  $\text{Cr}$  и  $\text{Ni}$  присутствовали в покрытии в весьма малых, «следовых» количествах, что, вероятнее всего, связано с высокой жаростойкостью этих элементов, а также трудностью идентификации некоторых слабоинтенсивных дифракционных линий при рентгенофазовом анализе. Покрытия на титановом сплаве ВТ16, созданные паротермическим оксидирова-

нием, характеризовались фазовым составом, включающим в основном нестехиометрический диоксид  $TiO_2$  с наличием весьма малого содержания низших оксидов  $Ti_2O_3$  и  $Ti_3O_5$ .

При профилометрическом исследовании и оптико-микроскопическом анализе установлено, что рельеф и морфологическая структура поверхности покрытий стальных и титановых образцов носят геометрически развитый характер, что является следствием формирования термических металлооксидных слоев на предварительно пескоструйно обработанных металлических поверхностях, имеющих исходную выраженную микрошероховатость. Образование и рост покрытий на таких микрошероховатых поверхностях происходит по принципу копирования профиля рельефа исходной поверхности основы профилем рельефа получаемых оксидных покрытий. В результате создается морфологически развитое шероховатое покрытие с гетерогенной поверхностной структурой, имеющей многочисленные микронеровности, включая открытые поры, углубления и частицы различного размера (рис. 2). Такая структура термооксидированных поверхностей является благоприятной для проникновения костных клеток в микронеровности, образованных частицами оксидов, и может обеспечить эффективное взаимодействие медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью.



- а* — воздушно-термическое оксидирование стальных образцов при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,5\text{ ч}$ ;  
*б* — воздушно-термическое оксидирование стальных образцов при  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,5\text{ ч}$ ;  
*в* — паротермическое оксидирование титановых образцов при  $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$ ;  
*г* — паротермическое оксидирование титановых образцов при  $t = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$

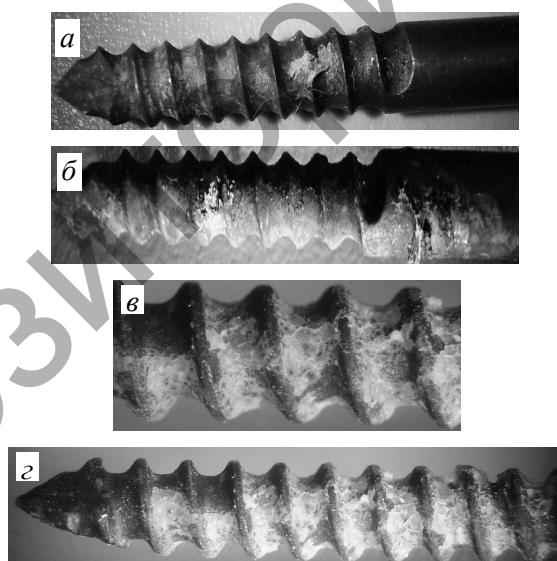
Рисунок 2. Гетерогенная поверхностная структура термооксидных покрытий, полученных на стальных (12X18H9T) и титановых (BT16) образцах различными способами оксидирования ( $\times 300$ )

Так, величина суммарной открытой пористости у воздушно-термических оксидных покрытий на стальных образцах достигала 34 % при наибольшей температуре обработки, у паротермических покрытий на титановых образцах она составляла 60 % при максимальном выбранном значении температуры оксидирования (табл.). При этом шероховатость термооксидированной поверхности нержавеющей стали 12X18H9T характеризовалась несколько меньшими значениями параметров микронеровностей в сравнении с термооксидированной поверхностью титанового сплава BT16, что связано с разнотолщинностью покрытий, получаемых различными способами оксидирования (табл.). При больших значениях толщины металлооксидов, получаемых при повышенных температурах и продолжительности термического модифицирования, в покрытиях возникают значительные внутренние напряжения, из-за которых происходит микрорастрескивание оксидных слоев и, как следствие, повышение степени шероховатости и морфологической гетерогенности поверхности. Данное явление образования микротрещиноватой и открытопористой структуры термооксидных покрытий является благоприятным для эффективного физико-механического взаимодействия поверхности оксидированных медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью и обеспечивает интеграционный тип связи в биотехнической системе «имплантат с оксидным покрытием–кость».

**Характеристики термооксидных покрытий, полученных различными способами оксидирования имплантатов**

Способ термооксидирования	Материал имплантатов	Режимы обработки			Характеристики покрытий							
		$p_{\text{среды}}$ , атм	$t$ , °C	$\tau$ , ч	фазовый состав	толщина, мкм	пористость, %	размер пор, мкм	размер частиц, мкм	Шероховатость, мкм		
										$R_a$	$R_{max}$	$S_m$
Воздушно-термическое	Сталь 12X18H9T	норм.	400–500	0,5	Fe, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeNi, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25–40	29–34	28–30	15–20	1,1–1,4	5,6–5,8	~8
Паротермическое	Титановый сплав ВТ16	1,2–1,3	550–650	2	TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	55–80	35–60	35–40	18–25	1,2–1,6	5,4–6,3	10–18

Путем проведения испытаний *in vivo* на лабораторных животных (кроликах) установлено, что стержневые титановые и стальные имплантаты без термического оксидного покрытия (контрольная группа образцов) не проявили способность к интеграционному взаимодействию с костной тканью по истечении 50 суток клинического испытания. На поверхности таких имплантатов отсутствовал костный регенерат, не происходило прочного соединения кости с металлической поверхностью стержней без открытопористого шероховатого покрытия. Имплантаты контрольной группы характеризовались низкой прочностью закрепления в костной ткани, с течением времени подвергались расшатыванию с проявлением воспаления окружающих тканей.



*a* — имплантат из стали 12X18H9T с воздушно-термическим оксидным покрытием, сформированным при  $t = 400$  °C и  $\tau = 0,5$  ч;  
*б* — имплантат из стали 12X18H9T с воздушно-термическим оксидным покрытием, сформированным при  $t = 500$  °C и  $\tau = 0,5$  ч;  
*в* — имплантат из титанового сплава ВТ16 с паротермическим оксидным покрытием, сформированным при  $t = 550$  °C и  $\tau = 2$  ч;  
*г* — имплантат из титанового сплава ВТ16 с паротермическим оксидным покрытием, сформированным при  $t = 650$  °C и  $\tau = 2$  ч  
(на поверхности термооксидированных имплантатов присутствует костный регенерат)

Рисунок 3. Внешний вид винтовой части опытных стержневых имплантатов с термооксидными покрытиями, полученными различными способами оксидирования, после испытаний *in vivo*

Термооксидные покрытия с микропористой структурой, сформированные на стальных и титановых образцах различными способами оксидирования, обеспечили в различной степени выраженную интеграцию поверхности имплантатов с костной тканью. При использовании стальных имплантатов с воздушно-термическим оксидным покрытием, полученным при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 0,5\text{ ч}$ , наблюдалось некоторое физико-механическое взаимодействие имплантатов с костью, о чем свидетельствуют взаимосвязанные с покрытием костные фрагменты, выявленные на поверхности имплантатов после их удаления из организма лабораторных животных (рис. 3а). Стальные имплантаты с воздушно-термическим оксидным покрытием, созданным при повышенной температуре обработки, составляющей  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , проявили более высокую остеоинтеграционную способность, в результате которой на поверхности образцов формировалось увеличенное количество новообразованной костной ткани, прочно связанной с покрытием (рис. 3б).

Титановые имплантаты с паротермическими оксидными покрытиями вследствие их повышенной степени шероховатости и открытой пористости способствовали присоединению к поверхности значительного объема костного регенерата, что свидетельствует о протекании на такой термомодифицированной поверхности интенсивного костеобразования и о выраженной остеоинтеграционной способности применяемых оксидных покрытий (рис. 3в, г).

Таким образом, наилучшую способность к интеграционному взаимодействию с костью проявили покрытия стержневых титановых имплантатов, полученные способом паротермического оксидирования при температурах 550 и 650  $^{\circ}\text{C}$  с продолжительностью 2 ч.

#### Выводы

1. Экспериментальными исследованиями свойств термических металлооксидных покрытий, полученных на медицинских имплантатах из нержавеющей стали 12Х18Н9Т и титанового сплава ВТ16, доказана возможность создания биосовместимых остеоинтегрируемых поверхностей с выраженной микропористой структурой.

2. Испытаниями *in vivo* установлено, что воздушно-термические оксидные покрытия, полученные на имплантатах из нержавеющей стали 12Х18Н9Т при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $\tau = 0,5\text{ ч}$ , и паротермические оксидные покрытия, сформированные на имплантатах из титанового сплава ВТ16 при  $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $\tau = 2\text{ ч}$ , способствуют успешному приживлению медико-технических изделий в организме с высокоэффективным взаимодействием оксидированных морфологически гетерогенных поверхностей с костной тканью.

#### References

- 1 Rodionov I.V. Corrosion potentials of different types surfaces steel orthopedic osteoclamps in saline // Corrosion: materials, protection. — 2009. — № 11. — P. 6–10.
- 2 Rodionov I.V. Metall oxide coatings transosseous osteosynthesis implants for providing mikro osteointegration // Ural Scientific Gazette. — 2012. — № 2 (38). — P. 53–58.
- 3 Korzh N.A. Implant materials and bone formation. The role of biological fixation and osseointegration in bone reconstruction / N.A.Korzh, L.A.Kladchenko, S.V.Malyshkin and others // Orthopaedics, Traumatology and Prosthetics. — 2005. — № 4. — P. 118–127.
- 4 Korzh N.A. Implant materials and bone formation. The role of induction and conduction in osteogenesis / N.A.Korzh, V.A.Radchenko, L.A.Kladchenko, S.V.Malyshkina // Orthopaedics, Traumatology and Prosthetics. — 2003. — № 2. — P. 150–157.
- 5 Khlusov I.A. Genesis of bone on the surface of implants for osteosynthesis / I.A. Khlusov, A.V.Karlov, I.V.Suhodolo // The Genius of orthopedics. — 2003. — № 3. — P. 16–26.
- 6 Russian Patent for invention № 2322267. A method of producing a biocompatible coatings on implants of titanium and its alloys / Rodionov I.V., Butovsky K.G. Beydik O.V., Seryanov Yu.V. Published on 20.04.2008.
- 7 Russian Patent for invention № 2332239. A method of producing a biocompatible coating on titanium osteoclamps / Rodionov I.V., Butovsky K.G., Beydik O.V., Tkacheva A.V. Published on 27.08.2008.
- 8 Russian Federation Patent № 2412723. A method of producing an oxide coating on biocompatible implants transosseous stainless steel / Rodionov I.V., Butovsky K.G., Annikov V.V., Karpova A.I. Published on 27.02.2011.

И.В.Родионов

**Медицина қондырғыларын қыздыру арқылы оксидтеу технологиясының физикалық негізі**

Мақалада дәрігерлік қондырғылардың 12X18H9T және BT16-ның титан балқымасы өте ысытылған су-бу атмосферасындағы ауа қыздыру тотығуы және оның әдістерінің бу, ауа термиялық болуға, тот баспайтын бастапқы кедір-бұдырлы бет алынатын функционалдық металл мен оксид жамылғылары қасиеттерінің кешенін эксперименталды зерттеулері орындалған. *In vivo* сынаулармен шағын кеуекті және морфологиялық гетерогенді оксид жамылғылары тиімді бірігу қондырғылардар мен сүйек кездеменің әсерлесулеріне мүмкіндік туғызатыны анықталған. Сәйкесінше ауа және өте ысытылған су-бу және титан қондырымдары әр түрлі кертартпа тотықтұрғыш орталарында қолдану құрыштан жасалған үйлесімді оксид жамылғыларын дәрігерлік қолдануының және алуының маңызды технологиялық мүмкіндігі дәлелдеген.

I. V. Rodionov

**Physical fundamentals of thermal oxidation medical implants**

Experimental studies of the complex functional properties metal-oxide coatings obtained in the initial rough surfaces of medical implants made of stainless steel 12X18H9T and titanium alloy BT16 means of air oxidation and thermal oxidation in an atmosphere superheated steam. *In vivo* tests revealed that the morphologically heterogeneous and microporous thermal-oxide coatings contribute to the effective interaction of the integration implants with bone tissue. Proved in principle the possibility of technological and medical applications of biocompatible oxide coatings on steel and titanium implants using different reactive oxidizing environments — air and superheated steam, respectively.