

УДК 621.762

ПОЛУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ПРЕССОВАНИЕМ ГУБЧАТОГО ПОРОШКА ТИТАНА ПУАНСОНОМ С ЭЛАСТИЧНОЙ ОБЛИЦОВКОЙ ИЗ ПОЛИУРЕТАНА

А. И. ШЕЛУХИНА

ГНУ «Институт порошковой металлургии», ул. Платонова, 41, 220005 г. Минск, Беларусь.

Показана необходимость совершенствования функциональных характеристик пористых имплантатов путем формирования анизотропной поровой структуры с повышенными пористостью и размерами пор у поверхности и обеспечения прирастания костной ткани к поверхности пор на значительной глубине. Для достижения этого эффекта предложено использовать прессование имплантата из губчатого порошка титана в закрытой матрице стальным пуансоном с эластичной облицовкой из полиуретана, формирующей внешнюю функциональную поверхность имплантата. Показано, что имплантаты, полученные таким пуансоном с облицовкой, имеют повышенную пористость в поверхностном слое, изменяющуюся от 60 до 80% на глубине 0,8–1,0 диаметра частиц от наружной поверхности и до 35–50% в остальном объеме пористого имплантата. Средний размер пор в поверхностном слое выше в 2–4 раза, чем внутри. Использование эластичной облицовки позволяет сохранить развитую структуру поверхности, что обеспечивает прирастание костной ткани ко всей поверхности пор имплантата как во внутреннем его объеме, так и по всей внешней функциональной поверхности.

Ключевые слова: имплантат, губчатый порошок титана, полимерная облицовка пуансона, анизотропная поровая структура, прирастание.

Введение

Титановые сплавы, имеющие высокую биосовместимость и наилучшее соотношение механических свойств и плотности, стали использоваться в имплантатах на рубеже 60–70 гг. XX в. [1]. Тогда же был разработан метод бесцементной фиксации имплантатов в организме [2, 3], который стал возможен благодаря применению в их конструкциях пористых структур и покрытий (сеток, перфораций, спеченных сферических частиц), в которые врастали костные ткани. Однако у первых образцов таких пористых имплантатов уже через 5–7 лет наблюдалось отторжение из-за неадекватного питания проросшей в поры ткани вследствие малого размера и недостаточного объема пор [4]. Кроме того, как показали исследования [5], костные ткани не прирастают к гладким поверхностям поровой структуры, а значит, такие имплантаты удерживались преимущественно за счет переплетения и заклинивания кости в порах. Шагом вперед стало создание в 80-е гг. XX в. метода фиксации прирастанием тканей к текстурированной и модифицированной непористой поверхности титановых им-

плантатов [6]. Однако при функционировании такой конструкции ввиду разницы в упругих свойствах кости и материала имплантата возникают сдвиговые напряжения на границе раздела «кость–имплантат», что может привести к резорбции новообразованной костной ткани [7].

Требования к имплантатам возросли: они должны адекватно воспринимать механические нагрузки и стабильно функционировать длительное (до 15–20 лет и более) время. Одним методом фиксации имплантата прорастанием тканей в поры или прирастания к непористой текстуре этим требованиям удовлетворить нельзя. Для совершенствования их функциональных характеристик необходимо получить поровую структуру с повышенными пористостью и размерами пор у поверхности, что создаст предпосылки для адекватного формирования и питания проросшей костной ткани, а также обеспечить ее прирастание к поверхности пор на значительной глубине, что приведет к более равномерному распределению нагрузки на проросшую костную ткань и повышению допустимой предельной нагрузки на срез по

границе «имплантат–кость» в целом.

Наличие тесного контакта поверхности пор имплантатов из губчатых порошков титана с костными тканями в процессе остеоинтеграции подтверждено в работах [8, 9]. Кроме того, в отличие от сферических порошков титана, губчатые порошки обладают комплексом уникальных физических, физико-химических и биохимических свойств, среди которых – слабый, но стабильный бактерицидный эффект [10, 11], биоцидное действие на микроорганизмы и простейшие в водных средах [12, 13], хорошие технологические свойства – формуемость и прессуемость. Также следует отметить, что губчатый порошок титана имеет повышенную толщину оксидного слоя, который предохраняет его от дальнейшего окисления [14, 15], повышает коррозионную стойкость и биосовместимость [16].

Для получения имплантатов с повышенными пористостью и размером пор у функциональной поверхности предлагается использовать разновидность эластостатического прессования – одноосное прессование в закрытой матрице стальным пуансоном с эластичной облицовкой. Такой способ прессования позволит предотвратить закрытие поверхностных пор вследствие равномерного распределения давления прессования по поверхности частицы, сохранить структурную индивидуальность прессуемых частиц порошка на границе «порошок–облицовка пуансона» и, одновременно, обеспечить удовлетворительную точность наружных размеров. Использование в качестве облицовки пуансона полиуретана обусловлено спецификой его физико-механических и технологических свойств, в первую очередь эластичностью и износостойкостью [17].

Цель работы – экспериментально апробировать способ получения поровой структуры имплантата с повышенными пористостью и размерами пор у поверхности, обеспечивающей прирастание костных тканей к внешней и внутренней поверхности порового пространства.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов пористых порошковых материалов (ППМ) для имплантатов использовали губчатый порошок титана марки ТПП ТУ 1791-449-05785388, который разрешен к применению в имплантационных материалах (ТУ ВУ 100219793.373–2010). Морфологию поверхности порошка изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «Mira» с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350».

Образцы получали в виде дисков диаметром 30 мм, толщиной 2–3 мм из порошка фракции 0,63–1,0 мм прессованием в металлической пресс-форме стальным пуансоном и пуансоном с эластичными облицовками – дисками Ø30 мм, полученными обработкой резанием из литых заготовок

полиуретана марки С90 ТУ РБ100185859.001–2004. Толщина облицовок составляла 2 мм, а твердость 90 ед. по шкале Шора А. Образцы прессовали при давлении 120 МПа, спекание проводили в вакууме при температуре 1090 °С в течение 70 мин. Состояние поверхностного слоя образцов, полученных различными способами, оценивали на специально приготовленных шлифах с помощью металлографического микроскопа «MeF-3» фирмы «Reichert» (Австрия) при увеличении ×50.

Удельную поверхность порошков титана различных марок определяли методом низкотемпературной адсорбции азота – методом БЭТ на анализаторе поверхности и размера пор SA 3100 фирмы «Beckman Coulter» (США).

Для исследования распределения пористости и размеров пор в тонких слоях по сечению пористого материала разработан способ [18], включающий получение оцифрованного изображения поверхности шлифа с разрешением не менее 100 ppi и с увеличением, обеспечивающим в поле зрения не менее 20–50 частиц исходного порошка, анализ и обработку изображения (перевод изображения в бинарное, определение цвета пикселя, подсчет в строках файла количества последовательностей пикселей одного цвета и числа пикселей в них) с последующей обработкой данных, позволяющей установить количественные значения структурных параметров поровой структуры. Для определения пористости проводили деление количества пикселей черного цвета, соответствующего порам, на общее количество пикселей в строке. Для определения среднего размера пор в строке проводили выборку длин последовательностей пикселей черного цвета, соответствующих интервалу $(0,4–0,6)d_{\max}$, где $d_{\max}$ – максимальная длина последовательности пикселей черного цвета в строке, с последующим определением среднего арифметического отобранных значений.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показана поверхность частиц губчатого порошка титана при различных увеличениях. Видно, что поверхность частиц покрыта хаотичной сетью микротрещин шириной 2–5 мкм, внутренняя поверхность которых, в свою очередь, покрыта микровыступами в виде относительно крупных чешуек с размерами менее 1 мкм и в виде наноразмерных чешуек толщиной около 100 нм и линейными размерами 0,4–1,0 мкм. Гребни чешуек предположительно содержат преимущественно оксиды титана. Толщина оксидной пленки на поверхности губчатых частиц порошка титана марки ТПП достигает 80–100 нм, что много выше толщины нативной оксидной пленки на поверхности компактного титана (до 6–8 нм). Такая развитая структура поверхности частиц наследуется поверхностью пор имплантата и способствует прирастанию костной ткани к внешней и внутренней поверхности его порового пространства.

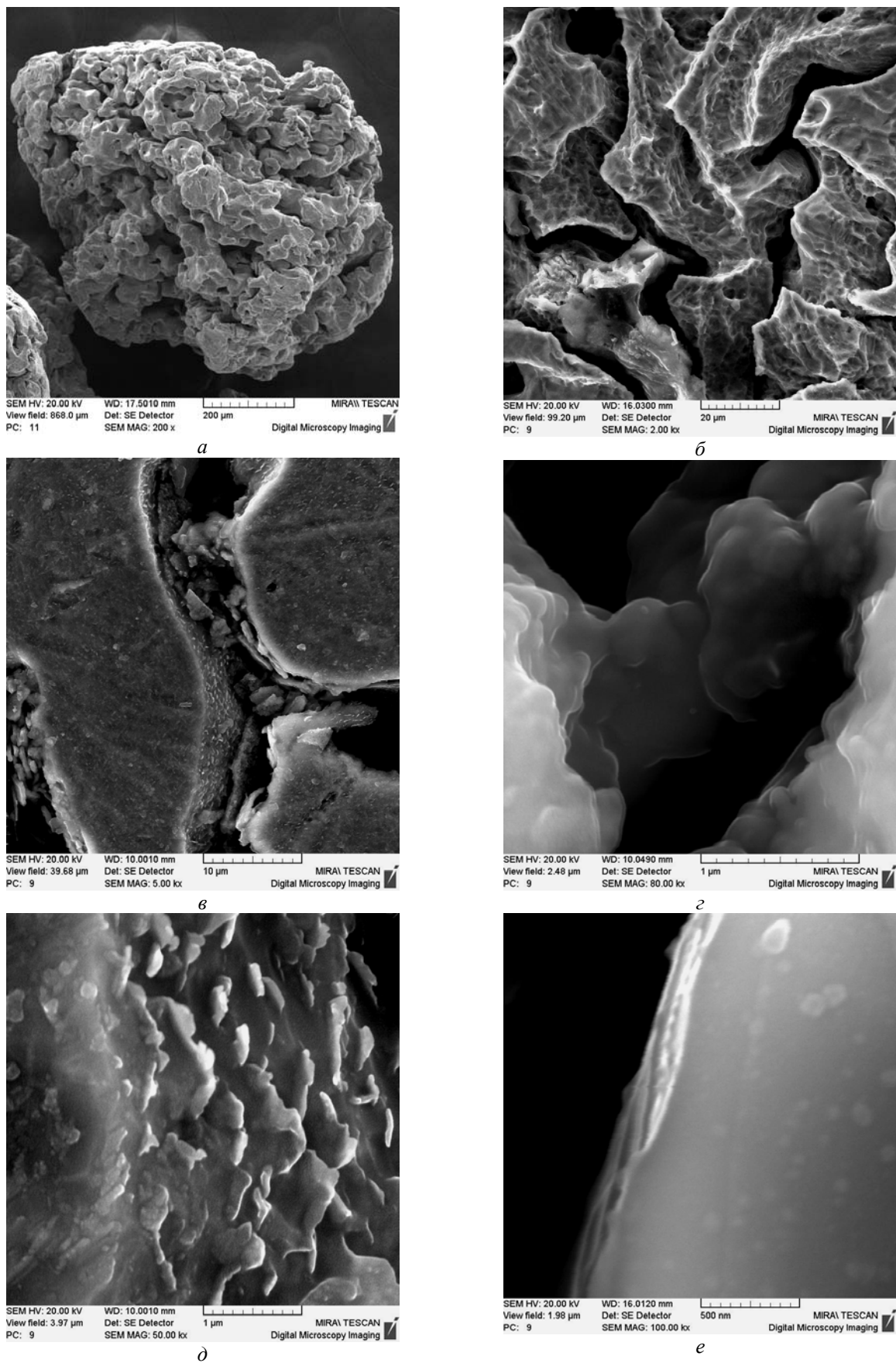


Рисунок 1 – Морфология поверхности частиц порошка губчатого титана марки ТПП-6 при различных увеличениях: а – $\times 200$; б – $\times 2000$; в – $\times 5000$; г – $\times 80000$; д – $\times 50000$, дно микротрещины; е – $\times 100000$, боковая поверхность микротрещины касательно наружной поверхности

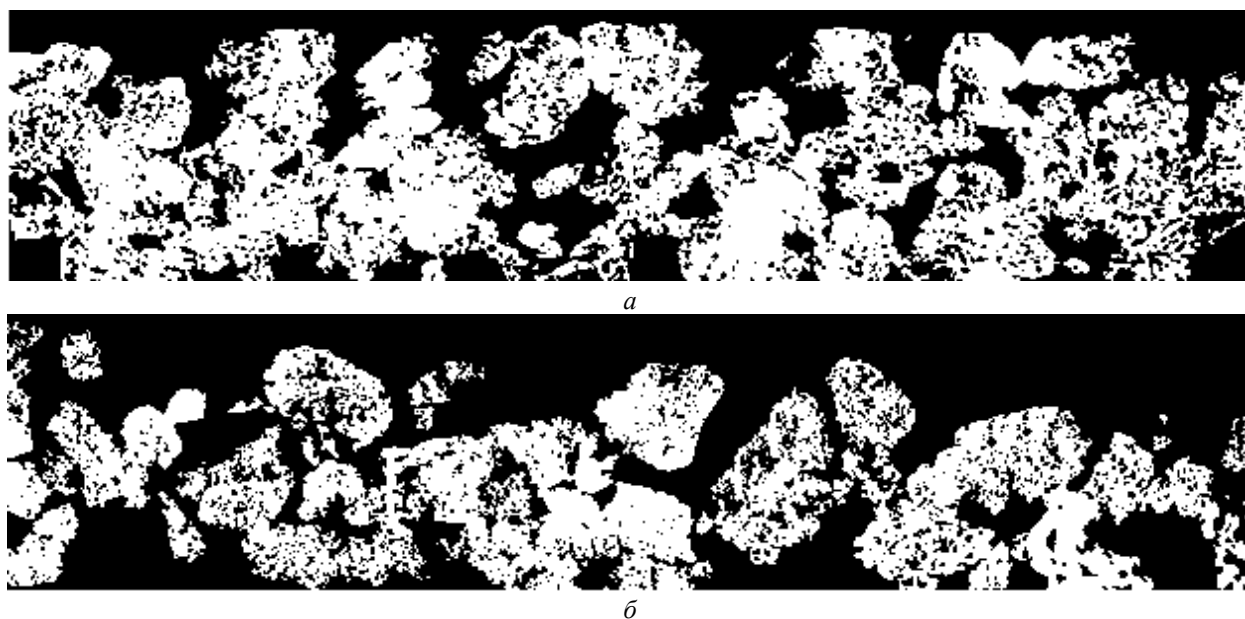


Рисунок 2 – Шлифы образцов (панорама), спрессованных:
 а – стальным пуансоном; б – стальным пуансоном с эластичной облицовкой из полиуретана

Результаты исследований подтверждают данные таблицы, где приведены значения удельной поверхности порошков титана: марки ТПП – исследованные в настоящей работе, а также электролитических порошков титана марки ПТЭ и сферических порошков титана марки ВТ1-0, полученных распылением вращающегося электрода в инертной атмосфере [19]. В работе [19] удельная поверхность также определялась методом БЭТ.

Удельная поверхность порошков титана разных марок

Размер частиц, мм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$ для порошков марок		
	ТПП	ПТЭ	ВТ1-0
0,1–0,16	2584000	1215000	42655
0,2–0,315	2083500	589360	26738
0,315–0,4	1201500	334325	22442
0,4–0,63	526500	208190	16946
0,63–1,0	364500	–	–

Как видно из таблицы, удельная поверхность частиц губчатых и электролитических порошков титана одного размера на 1–2 порядка выше, чем сферических частиц, что объясняется принципиально разной морфологией их поверхности. В то же время, существенная разница в значениях удельной поверхности губчатых и электролитических частиц порошка титана может быть объяснена только наличием относительно толстой оксидной пленки и наноразмерными структурными элементами на поверхности губчатых частиц и, соответственно, на поверхности пленки.

Таким образом, применение губчатых порошков титана для получения из них пористых имплантатов позволяет обеспечить за счет особенностей микро- и наноструктуры пор повышенную гемо- и биосовместимость изделий [20–22].

На рис. 2 приведены панорамные фотографии

шлифов ППМ. Можно видеть, что использование эластичной облицовки формующего пуансона позволяет сохранить открытые поверхностные поры, форму и развитую структуру поверхности частиц порошка в поверхностном слое, в то время как при прессовании образца стальным пуансоном частицы порошка деформированы, сужают и закрывают поры на поверхности имплантата.

Исследование шлифов по способу [18] показало, что распределение по поперечному сечению пористости и средних размеров пор у образцов, спрессованных стальным пуансоном и пуансоном с эластичной облицовкой, различно (рис. 3). Так, образцы, спрессованные верхним и нижним пуансонами с облицовкой, имеют повышенную пористость в поверхностных слоях, изменяясь от 60–80% на глубине 0,8–1,0 диаметра частиц от наружных поверхностей и до 35–50% в остальном объеме ППМ, что соответствует пористости у образцов, спрессованных стальным пуансоном. Та же закономерность видна и в распределении по сечению среднего размера пор: у образцов, спрессованных стальным пуансоном, размер пор статистически равный по всему сечению, а у образцов, полученных прессованием пуансоном с эластичной облицовкой – выше в 2–4 раза в поверхностных слоях (400–800 мкм против 100–250 мкм). Такая поровая структура позволит получать адекватное питание проросшей костной ткани и приведет к более равномерному распределению приходящихся на нее нагрузок.

По результатам исследований разработаны технические условия на опытную партию на имплантаты пористые для межтелового спондилодеза с анизотропной поровой структурой (ТУ ВУ 100219793.429–2014) и технологический процесс № ИСПФ 01265.02391 получения пористых имплантатов для межтелового спондилодеза,

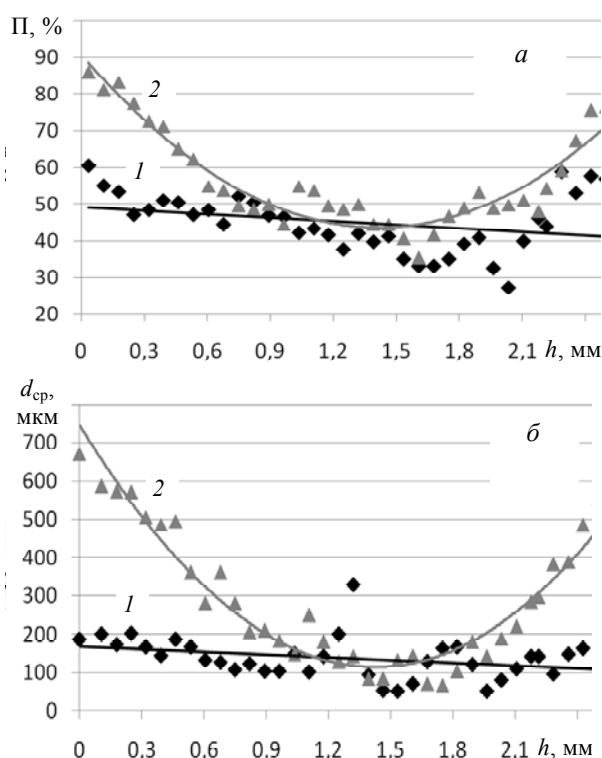


Рисунок 3 – Распределение пористости (а) и среднего размера пор (б) по сечению образцов, спрессованных стальным пуансоном и пуансоном с эластичной облицовкой: 1 – сталь; 2 – ПУ

включающий магнитную сепарацию и просев порошка марки ТПП, прессование заготовок стальным пуансоном с эластичной облицовкой из полиуретана твердостью 60–90 ед. по Шору А и толщиной 2 мм, вакуумное спекание, калибровку, контроль, промывку, сушку и упаковку [23].

Выводы

Для получения имплантатов с повышенными пористостью и размером пор у функциональной внешней поверхности предложено использовать прессование в закрытой металлической матрице стальным пуансоном с эластичной облицовкой из полиуретана. Прирастание костной ткани к поверхности пор обеспечивается применением при создании имплантатов губчатых порошков титана.

Исследование распределения по поперечному сечению пористости и средних размеров пор у образцов показали, что образцы, спрессованные пуансоном с облицовкой, имеют повышенную пористость в поверхностном слое, изменяясь от 60 до 80% на глубине 0,8–1,0 диаметра частиц от наружной поверхности и до 35–50% в остальном объеме ППМ, что соответствует пористости у образцов, спрессованных стальным пуансоном. Та же закономерность видна и в распределении по сечению среднего размера пор: у образцов, спрессованных стальным пуансоном, размер пор статистически равен по всему сечению, а у образцов, полученных прессованием пуансоном с эластич-

ной облицовкой, – выше в 2–4 раза в поверхностном слое (400–800 мкм против 100–250 мкм).

Использование эластичной полиуретановой облицовки пуансона позволяет в большей мере сохранить развитую структуру поверхности частиц губчатого порошка титана. Показано, что поверхность губчатых частиц порошка титана покрыта хаотической сетью микротрещин шириной 2–5 мкм, внутренняя поверхность которых в свою очередь покрыта микровыступами двух типов: в виде относительно крупных чешуек с размерами менее 1 мкм и в виде наноразмерных чешуек толщиной около 100 нм и линейными размерами 0,4–1,0 мкм. Гребни чешуек содержат преимущественно оксиды титана. Такая развитая структура поверхности частиц нацелена на поверхность пор имплантатов и способствует прирастанию костной ткани к внешней и внутренней поверхности порового пространства. Толщина оксидной пленки на поверхности губчатых частиц порошка титана марки ТПП достигает 80–100 нм, что повышает гемо- и биосовместимость изделий из таких порошков.

Литература

1. Савич, В.В. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов / В.В. Савич, М.Г. Киселев, А.И. Воронович. – Минск: Технопринт, 2003. – 119 с.
2. Cameron, H.U. The rate of bone ingrowth into porous metall / H.U. Cameron, R.M. Pillar, I. Machab // J. Biomed. Mater. Res. – 1976. – V. 10. – P. 295–302.
3. Cook, S.D. Fatigue properties of carbon- and porous-coated Ti-6Al-4V-alloy / S.D. Cook, F.S. Georgette, H.B. Skinner, R.J. Haddad // J. Biomed. Mater. Res. – 1984. – V. 18. – P. 497–512.
4. Lord, G.A. Erfahrungsberichtueber 400 zementlose Huefttotalendoprothesen / G.A. Lord // Med. Ort. Technik. – 1980. – V. 100. – P. 39–43.
5. Peterson, C.D. Union between bone and implants of open pore ceramic and stainless steel: a histologic study / C.D. Peterson, J.S. Miles, C. Solomans // J. Bone Joint Surg. – 1969. – B. 51 A. – P. 805–809.
6. Story, B.J. New enhanced coating for dental implants / B.J. Story, W.R. Wagner // Sulzer Technikal Review. – 1998. – № 1. – P. 38–40.
7. Савич, В.В. Влияние состояния поверхности титановых имплантатов на их взаимодействие с биологическими тканями и жидкостями / В.В. Савич, М.Г. Киселев, Т.П. Павич // Порошковая металлургия. – 2006. – № 29. – С. 283–306.
8. Артюшкевич, А.С. Морфологические особенности заживления кости при использовании пористых титановых имплантатов в эксперименте / А.С. Артюшкевич, И.А. Швед, Е.В. Мишустина [и др.] // Современная стоматология. – 2002. – № 2. – С. 43–45.
9. Pilinevich, L.P. Implants of sponge titanium powder with anisotropic porous structure to cure defects of cervical and thoracic vertebrae bodies / L.P. Pilinevich, V.V. Savich, M.V. Tumilovich [et all] // Proceedings of PM2003 Congress & Exhibition, Valencia, Spain. 20–23 October. – 2003. – V. 2. – P. 415–421.
10. Kushibe, A. Antibacterial and Deodorizing Performances of a Photocatalytic Titanium Alloy / A. Kushibe, T. Ogawa, T. Hasegawa [and all] // Titanium Material of the XXI Century. Abstract Booklet of the 9th World Conference on Titanium. 7–11 June 1999. – Sant-Petersburg, Russia. – P. 4–5.
11. Muraleedharan, P. Photocatalytic bactericidal property of an anodized Ti6Al4V alloy / P. Muraleedharan, Judy Gopal,

- R.P. George, H.S. Khatak // Current Science. – 2003. – Vol. 84, № 2. – P. 25.
12. Wagner, V. Nanobiotechnologie II: Anwendungen in der Medizin und Pharmazie. Technologieanalyse. Herausgeber: Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH / V. Wagner, D. Wechsler. – Düsseldorf, 2004. – 194 p.
 13. Иголкин, А.И. Исследование бактериостатических свойств титана в отношении микрофлоры пресной воды / А.И. Иголкин, Т.Н. Иголкина // Титан. – 2009. – № 3.
 14. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
 15. Vaquila, I. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation / I. Vaquila, L. Vergara, M.C.G. Jr. Passeggi [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 122, № 1. – P. 67–71.
 16. Савич, В.В. Технологии оксидирования поверхности образцов титана и титановых сплавов / В.В. Савич // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. – В 2 ч. – Ч. 1. Матер. Межд. симп., пров. в рамках 12-й межд. выставки. – Минск, 25–27 марта 2009 г. ИПМ ГНПО ПМ НАНБ, 2009. С. 98–121.
 17. Реут, О.П. Сухое изостатическое прессование уплотняемых материалов / О.П. Реут, Л.С. Богинский, Е.Е. Петюшик. – Минск: Дзбор, 1998. – 258 с.
 18. Способ определения распределения пористости и размеров пор по сечению пористых порошковых материалов: заявка 20131540 Респ. Беларусь: МПК 7 G01N 15/08; G01N 15/14; G01N 33/20 (2013.01) / В.В. Савич, А.И. Шелухина, С.А. Беденко, А.М. Тарайкович, В.Т. Минченя; дата публ.: 19.12.2013 г.
 19. Витязь, П.А. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, А.Г. Косторнов [и др.] – М.: Металлургия, 1993. – 240 с.
 20. Huang, N. Hemocompatibility of titanium oxide films / N. Huang, P. Yang [et al.] // J. Biomaterials. – 2003. – Jan. – P. 2177–2187.
 21. Browne, M. Surface modification of titanium alloy implants / M. Browne and P.J. Gregson // J. Biomaterials. – 1994. – 15. – P. 894–898.
 22. Савич, В.В. Влияние состояния поверхности титановых имплантатов на их взаимодействие с биологическими тканями и жидкостями / В.В. Савич, М.Г. Киселев, Павич Т.П. // Порошковая металлургия. – 2006. – № 29. – С. 283–306.
 23. Способ получения пористого материала из несферического порошка титана: заявка 20121856 Респ. Беларусь: МПК B22F 3/11, B22F 3/12 (2012.01) / В.В. Савич, А.И. Шелухина, А.М. Тарайкович, С.А. Беденко; дата публ.: 28.12.2012 г.

Shelukhina A. I.

Anisotropic pore structure of surgical implants achieved by pressing sponge titanium powder with a punch with elastic polyurethane facing.

This article describes the need to improve functional characteristics of porous implants by forming an anisotropic pore structure with high porosity and enlarged pore sizes at the surface and by provision accreting of bone tissues to the pore surface at a considerable depth. In order to achieve this effect we have suggested pressing the implants made of sponge titanium powder in a closed steel matrix by means of a steel punch with elastic polyurethane facing, which shapes the functional surface of such implants. It has been found that the implants produced with such a punch possess an increased porosity in the surface layer. The porosity ranges from 60 to 80% at the depth of 0.8–1.0 of particle diameter from the outer surface and up to 35–50% in the remaining volume of porous implants, wherein the average pore size in the surface layer is 2–4 times more than inside. Besides, the use of elastic facing to a much greater extent preserves a developed particle surface structure of sponge titanium powder in the surface layer, which provides accreting of bone tissues to the entire pore surface of the implant, both in its internal volume and on the entire outer functional surface.

Keywords: implant, sponge titanium powder, porous powder material, elastic lining punch, anisotropic pore structure, ingrown.

Поступила в редакцию 04.11.2015.

© А. И. Шелухина, 2015.