

PACS numbers: 62.20.Qp, 81.40.Cd, 81.65.Kn, 81.65.Lp, 87.85.jj

## **Высокоэнергетическая поверхностная обработка литых металлических имплантатов как средство повышения толерантности организма к ним**

А. А. Бурьянов, П. А. Гурин<sup>\*</sup>, С. П. Ошкадёрв<sup>\*\*</sup>, С. Н. Северина<sup>\*\*</sup>,  
О. А. Стребкова<sup>\*\*</sup>

*Национальный медицинский университет им. А. А. Богомольца,  
бульв. Тараса Шевченко, 13,  
01601 Киев, Украина*

*<sup>\*</sup>Национальная медицинская академия последипломного  
образования им. П. Л. Шупика,  
ул. Дорогожицкая, 9,  
04112 Киев, Украина*

*<sup>\*\*</sup>Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Сканирующий лазерный переплав поверхности литых ортопедических имплантатов из однофазных сплавов с твёрдорастворным упрочнением на основе никеля с хромом, повышая твёрдость и коррозионную стойкость в тканевых субстанциях, позволяет заметно увеличить сроки их безопасно-го пребывания в организме.

Сканівний лазерний переплав поверхні литих ортопедичних імплантатів з однофазних сплавів з твердорозчинним зміцненням на основі нікелю з хромом, підвищуючи міцність і корозійну стійкість у тканинних субстанціях, уможливорює помітно підвищити терміни їх безпечного перебування в організмі.

Scanning surface laser remelting of cast orthopaedic implants of single-phase alloys based on nickel and chromium with solid-solution hardening, increasing hardness and corrosion resistance in tissue substances, makes possible significant increase of the term of their safe stay in the organism.

**Ключевые слова:** лазерный сканирующий переплав, литые никель-хромовые сплавы, стоматологические имплантаты.

*(Получено 31 октября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Имплантаты из материалов неорганического генезиса, используемые в реконструкционной и восстановительной медицине, неизбежно вызывают со стороны организма ответную на них реакцию. Следствием ее могут быть отторжение имплантатов, их покрытие белковыми субстанциями с капсулированием или биохимическое растворение. Роль каждого из факторов, упомянутых выше, зависит от материала имплантата, его размеров, преимущественной контактирующей тканевой средой (кровь, лимфа, межтканевая жидкость и т.д.) и временем нахождения в организме. Во всех случаях любой имплантат вызывает раздражимость организма, проявляющейся в изменении его физиологического покоя, определяемого как возбудимость. Имеется пороговая величина возбудимости, которая зависит от интенсивности раздражения, разная для нервов, мышечных тканей и др. Она определяется чувствительностью рецепторов. Для металлических имплантатов основным фактором возбудимости организма, а значит и его ответной реакции являются, главным образом, электрофизиологические явления. В случае длительного нахождения металлических имплантатов в организме, постоянное действие электрических микротоков, которые влияют, преимущественно через периферическую нервную систему, может вызывать полную и частичную потерю способности нервов реагировать на возбуждение, снижая иммунную защитную реакцию организма. Для металловедов, создающих сплавы для медицины, важно знать, что при их конструировании и обработке всегда нужно стремиться к тому, чтобы их возбуждающее действие лежало ниже пороговых значений. Это позволит исключить причины возникновения возможных нервных расстройств, вызванных повышением уровня раздражительного процесса. Частью данной проблемы, пути решения которой намечены в настоящей работе, является поиск способа уменьшения возможного влияния разного электрохимического потенциала металлических имплантатов, который вызван концентрационной неоднородностью литых однофазных сплавов во время их пребывания в биологических средах организма.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении влияния электрического тока на организм в настоящей работе рассмотрен частный случай влияния биотоков, вызываемых ликвационной неоднородностью металла литых имплантатов при их контакте с биологическими средами, играющими роль электролитов. Наиболее отвечающей этому требованию средой является слюна. Это и определило материалы и методы исследования. Был выбран сложнолегированный высокопрочный сплав для ортопеди-

ческой стоматологии, разработанный в ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины [1]. Сплав представляет однородный твердый раствор, при конструировании которого был использован метод расчета оптимального состава по корреляционным коэффициентам для разных легирующих элементов [2]. Его базовую основу составляет никель-хромовый сплав и добавление ряда других элементов в количествах, не превышающих предельно допустимых, в соответствии с медико-техническими требованиями Минздрава Украины [3]. Состав исследованного никель-хромового сплава: % масс.: 52,2% Ni; 29,6% Cr, 3,74% Mo, 1,57% W, 1,25% Nb, 1,23% Ti, 0,81% Al, 9,17% Fe, 0,39% Si.

Металлографические исследования выполняли с помощью оптического микроскопа Neophot-32. Шлифы исследуемых сплавов готовили по стандартной методике. Конечную полировку выполняли на круге с использованием водной суспензии оксида хрома с последующей электролитической полировкой в электролите состава: 70% этилового спирта, 20%  $\text{HClO}_4$ , 10% глицерина. Изучали структуру металла литого протеза, полученного в условиях близким к параметрам (температура нагрева жидкого металла, толщина и скорость охлаждения при затвердевании) изготовления каркасов в условиях, приближенным к реальным.

Поверхность сплава в литом состоянии подвергали сканирующему лазерному переплаву с использованием углекислого  $\text{CO}_2$ -лазера непрерывного действия [4], мощность которого 1,05 кВт, скорость движения луча вдоль поверхности — 2,4 мм/с, диаметр светового пятна — 0,5 мм.

Коррозионную стойкость сплава в исходном состоянии и после переплава поверхностного слоя лазерным излучением определяли потенциостатическим методом [5].

После установки образца полированной поверхностью в контакт с циркулирующим электролитом на рабочий электрод подавали потенциал определенного значения относительно электрода сравнения. В качестве электрода сравнения при измерениях использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Рабочая площадь поверхности образца равнялась 0,785 см<sup>2</sup>; скорость циркуляции электролита составляла 75 мл/ч. Образцы шлифовали, полировали вручную с помощью алмазной пасты марки TV-037-193-77 и обезжиривали ацетоном.

Во время измерения потенциала образца его величина находится между стандартным потенциалом металлического электрода и стандартным потенциалом кислородного электрода. То есть потенциал электрода задает процесс электрохимической коррозии, которая включает анодную реакцию ионизации металла и катодную реакцию обновления окислителя. Такой процесс в большинстве случаев и является причиной коррозионного разрушения металлов в

растворах электролитов.

В качестве коррозионных сред были использованы водные 0,1 молярные растворы хлористого натрия, молочной кислоты и синтетической слюны, подобной слюне человека. Ее состав в % мг: KCl — 3,8; CaCl<sub>2</sub> — 1,94; NaHCO<sub>3</sub> — 2,1; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> — 10 [6]. Это позволило сделать оценку коррозионной стойкости сплавов в биологической среде, максимально приближенной к физико-химическим условиям ротовой полости. Коррозионную стойкость сплава до и после лазерного переплава оценивали согласно ГОСТ 5272-50. Изменение твердости поверхности сплава определяли методом склерометрии [7] с использованием алмазной пирамиды под нагрузкой 4–10 Н, заглупление пирамиды в исследуемый материал составляло 8–10 мкм.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении причин возникновения гальваноза в тех случаях, когда в ротовой полости отсутствуют металлы с разной электрохимической активностью, например, в случае когда имеется всего одна литая коронка или несколько, изготовленных из одного и того же однофазного сплава, но с разным временем установки, было показано, что электрофизиологический эффект гальваноза обусловлен микрохимической неоднородностью поверхности имплантатов [8]. Сначала она вызвана только ликвационной неоднородностью литого металла (рис. 1). Впоследствии такая неоднородность усугубляется за счет избирательной биохимической коррозии металла протезов с разными сроками их функционирования [9].

Эти сплавы с микронеоднородностью по химическому составу при контакте со слюной, играющей роль электролита, состав которого и водородный потенциал меняется в зависимости от принимаемой пищи, служит как бы электродами параллельно соединенной микроэлектрохимической батареи. Ее действие на организм сложно и связано как с изменением химического состава слюны, влияющего на качество подготовки пищи, поступающей в желудок, так и на биоэлектрические явления, которые наблюдаются в других органах, тканях и отдельных клетках с соответствующими биоэлектрическими потенциалами [10].

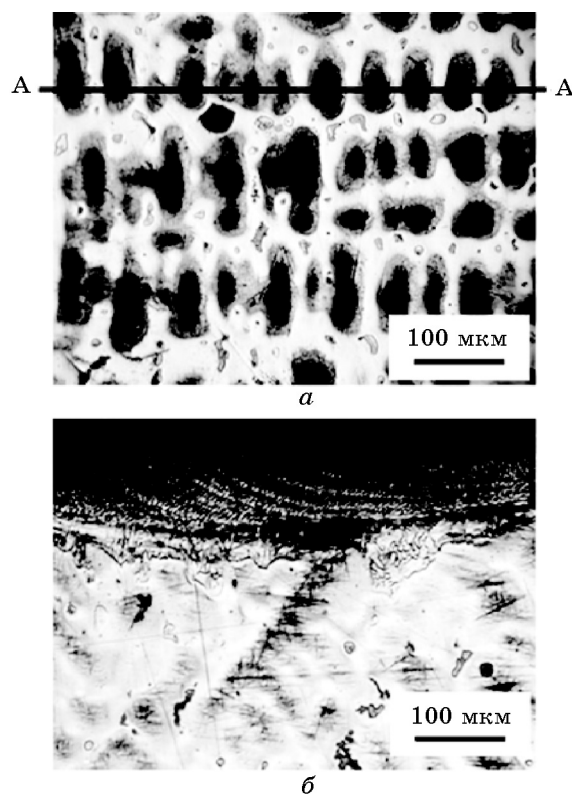
Внешние электрические явления, вносимые в организм металлическими имплантатами, служат источником искусственного возбуждения, меняющего биоэлектрическую активность мышц и нервов здорового организма. Особенно это сказывается на развитии нервных возбуждений периферической нервной системы. Здесь будет уместным повторить о наличии пороговых значений, превышение которых может вызывать явления, подобные сильному удару

тока, наблюдаемого в клинике гальваноза.

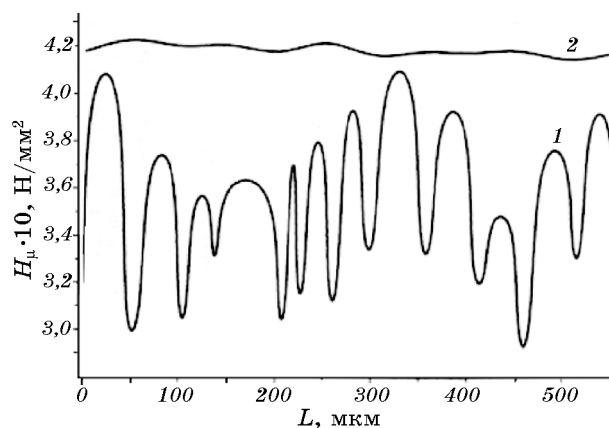
Снизить электрический сигнал ниже порогового можно путем уменьшения разности концентрационной микронеоднородности однофазного сплава, взятого в литом состоянии. Процессы возбуждения при этом будут минимальными.

Добиться данной цели сравнительно просто, используя кинетические факторы воздействия на структуру металла путем его скоростного нагрева с получением гомогенной жидкой фазы и ускоренного охлаждения при кристаллизации, подавляющего ликвационные процессы. Проверка этой идеи в настоящей работе была путем быстрого нагрева лучом лазера поверхностного слоя и его скоростного охлаждения за счет теплоотвода в объемы остального металла.

Ранее полученные результаты такой обработки (рис. 1) показали, что исходная крупнодендритная структура литого сплава с характерными большими по площади полями ликвации после переплав-



**Рис. 1.** Микроструктура сплава в литом состоянии (*a*) и поверхностный слой толщиной 60–100 мкм после аморфизирующей лазерной обработки (*б*) [8]. А–А — линия измерения микротвердости (см. рис. 2).

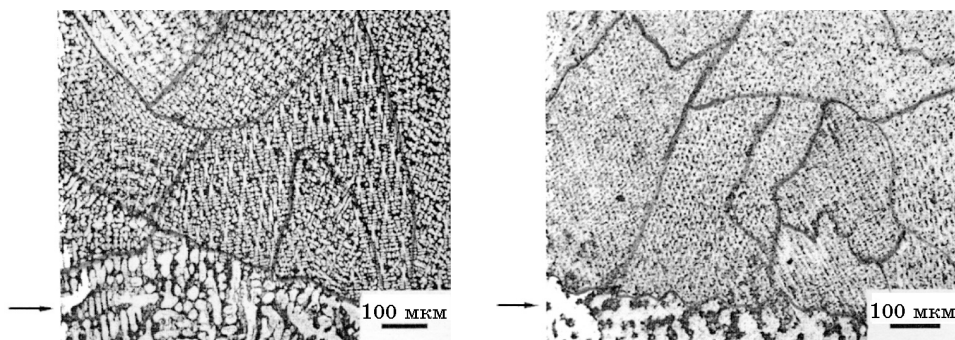


**Рис. 2.** Изменение микротвердости поверхности  $H_{\mu}$  литого сплава по сечению А–А (см. рис. 1, а) (1) и после аморфизирующей лазерной обработки (2) (рис. 1, б) [8].

ки поверхности лучом лазера трансформировалась в гомогенную по химическому составу, которая ошибочно была определена сначала как псевдоаморфная [8].

Такое структурное превращение сопровождалось изменением микротвердости при заметном ее перепаде для исходного литого металла (см. рис. 2) в структуру с практически однородным и повышенным значением микротвердости по всей поверхности после переплава.

Более детальное изучение микроструктуры поверхности показало ее дендритное строение, но при уменьшении размеров дендритов в 10–20 раз по сравнению с дендритами в сплаве с исходной литой структурой. На рисунке 3 видны поля с исходной структурой в



**Рис. 3.** Микроструктуры исследованного никель-хромового сплава с дендритами, измельченными в результате лазерного переплава поверхностного слоя. Исходное состояние до переплава указано стрелками.

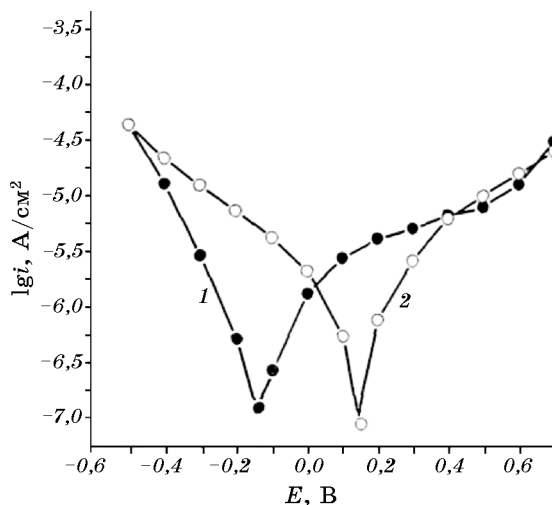
нижней части рисунка, указанного стрелкой, и структурой, измельченной лазерной обработкой (верхняя часть микрофотографии). Это интересное, но недостаточно изученное явление, может быть связано с проявлением структурной наследственности при повторной кристаллизации.

Наблюдаемое измельчение дендритов и повышение однородности поверхности обработанной лазером помимо упомянутого выше повышения уровня твердости и ее однородности, сопровождается увеличением коррозионной стойкости сплава (см. рис. 4).

Коррозионная стойкость имеет большое значение для сплавов медицинского назначения. Поскольку она определяет кинетику биокоррозии и, в частности, избирательное растравливание сплавов с получением его продуктов в виде растворимых солей.

В обычных условиях необходимое соотношение микроэлементов эндогенного происхождения, поступающих с пищей, осуществляется самим организмом, выработавшим в результате длительной эволюции определенные регуляторные функции. Суть их состоит в накоплении элементов в нужных количествах в депо организма с последующим адресным их распределением, с удалением избыточных количеств эндогенных микроэлементов выделительной системой. Возникающие нарушения при их дефиците обычно устраняют коррекцией режимов питания.

С развитием имплантологии и использования имплантатов металлических материалов, которые служат источником экзогенного поступления металлов в организм в количествах несоизмеримо



**Рис. 4.** Коррозионная стойкость поверхности сплава: 1 — исходный литой сплав; 2 — после лазерного переплава поверхности [8].

больших по сравнению с эндогенными элементами, возникает задача снижения их содержания. Поскольку бороться с экзогенными металлами организм человека не научился. Наибольшую опасность они представляют при использовании металлических имплантатов в ортопедии, травматологии и стоматологии. Механизм поступления экзогенных металлов в организм хорошо изучен и связан с явлением биокоррозии с образованием металлоорганических комплексов. Последние образуются в результате присоединения позитивно заряженных ионов металла к цвиттер-ионам, которыми служат белки и аминокислоты. Их резорбция сопровождается развитием воспалений и ряда необратимых физиологических явлений, таких как пирогенность, токсичность, канцерогенность, аллергия и т.д.

Отклонение содержания микроэлементов от нормы в любую сторону сопровождается тяжелыми осложнениями. Дисбаланс, особенно в сторону увеличения содержания микроэлементов, служит причиной сенсibilизации организма, проявляющейся в развитии разнообразных аллергических реакций. Он может вызывать эндемические нарушения обмена веществ, приводящие к дисфункции определенных органов вследствие несоответствия ферментного и гормонального балансов. Последнее обстоятельство часто вызывает необходимость удаления имплантатов.

#### 4. ВЫВОДЫ

При конструировании однофазных сложнолегированных сплавов с твердорастворным упрочнением целесообразно использовать корреляционные коэффициенты, рассчитанные по двойным диаграммам равновесия с учетом предельно-допустимых концентраций в соответствии с медико-техническими требованиями к сплавам медицинского назначения.

С целью снижения негативного электрофизиологического воздействия литых сплавов на организм и снижения поступления в него путем биокоррозии экзогенных металлов рекомендуется подвергать их поверхность сканирующему переплаву с использованием высокоэнергетических лучевых технологий.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. О. Гурин, В. Г. Иванченко, С. П. Ошкадёрлов, О. В. Павленко, С. М. Северина, *Стоматологічний сплав на основі нікелю*, Патент № 102806 України (МПК С22С 19/05, бюл. № 1, 2013).
2. В. Г. Иванченко, С. П. Ошкадёрлов, С. Н. Северина, *Металофиз. новейшие технол.*, **34**, № 8: 1133 (2012).
3. С. П. Ошкадёрлов, *Медико-технические требования на разработку и*



- освоение (Киев: Презид. КНМТ МОЗ Украины: 1994).
4. А. А. Веденов, Г. Г. Гладуш, *Физические процессы при лазерной обработке металлов* (Москва: Энергоатомиздат: 1985).
  5. Л. И. Фрейман, В. А. Макаров, И. Е. Брыскин, *Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электростатической защите* (Москва: Химия: 1972).
  6. В. С. Онищенко, *Непереносимість сплавів металів зубних протезів* (Автореф. дис. ... докт. мед. наук) (Київ: 1995).
  7. М. Н. Хрущев, *Склерометрия* (Москва: Наука: 1968).
  8. С. П. Ошкадеров, А. В. Павленко, С. Н. Северина, В. В. Янченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 7: 889 (2010).
  9. Л. Д. Гожая, *Коррозия протеза из нержавеющей стали в полости рта* (Киев: Стоматология: 1981).
  10. М. Удельнов, *Большая медицинская энциклопедия* (Москва: Медиздат: 1957).

## REFERENCES

1. P. O. Gurin, V. G. Ivanchenko, S. P. Oshkadyorov, O. V. Pavlenko, and S. M. Severina, *Stomatologichnyy Splav na Osnovi Nikelyu (Dental Nickel-Based Alloy)*, Patent of Ukraine No. 102806 (IPC SS 19/05, Bul. No. 15, 2013) (in Ukrainian).
2. V. G. Ivanchenko, S. P. Oshkadyorov, and S. N. Severina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 8: 1133 (2012) (in Russian).
3. S. P. Oshkadyorov, *Mediko-Tekhnicheskie Trebovaniya na Razrabotku i Osvoenie (Medical and Technical Requirements for Development and Conversion)* (Kyiv: Ministry of Health of Ukraine: 1994) (in Russian).
4. A. A. Vedenov and G. G. Gladush, *Fizicheskie Protsessy pri Lazernoy Obrabotke Metallov (Physical Processes in the Laser Processing of Metals)* (Moscow: Energoatomizdat: 1985) (in Russian).
5. L. I. Freiman, V. A. Makarov, and I. E. Bryskin, *Potentsiostaticheskie Metody v Korroziionnykh Issledovaniyakh i Elektrostaticheskoy Zashchite (Potentiostatic Methods in Corrosion Research and Electrostatic Protection)* (Moscow: Khimiya: 1972) (in Russian).
6. V. S. Onishchenko, *Neperenosymist' Splaviv Metaliv Zubnykh Proteziv (Intolerance of Metal Dentures)* (Thesis of Disser. for Doctor of Medicine) (Kyiv: 1995) (in Ukrainian).
7. M. N. Khrushchev, *Sklerometriya (Sclerometry)* (Moscow: Nauka: 1968) (in Russian).
8. S. P. Oshkadyorov, A. V. Pavlenko, S. N. Severina, and V. V. Yanchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 7: 889 (2010) (in Russian).
9. L. D. Goga, *Korroziya Proteza iz Nerzhaveyushchey Stali v Polosti Rta (Corrosion of Prosthesis of Stainless Steel in the Oral Cavity)* (Kiev: Stomatologiya: 1981) (in Russian).
10. M. Udel'nov, *Bol'shaya Meditsinskaya Entsiklopediya (The Great Medical Encyclopaedia)* (Moscow: Medizdat: 1957) (in Russian).