

УДК 615[465+466+472]

## К вопросам систематизации покрытий на медицинских изделиях

В.А. Филиппенко<sup>1</sup>, Е.К. Севидова<sup>2</sup>, И.Б. Тимченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГУ «Институт патологии позвоночника и суставов им. проф. М.И. Ситенко АМН Украины», Харьков

<sup>2</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт». Украина

**Ключевые слова:** медицинские инструменты, имплантаты, функционально-защитные покрытия

В медицинском материаловедении получает дальнейшее развитие тенденция использования покрытий на различных объектах с целью улучшения их функционально-эксплуатационных характеристик [1–3]. Среди них можно выделить две основные группы с характерными для медицины условиями эксплуатации — многоразовые инструменты и различные имплантаты, в т.ч. эндопротезы. Отличительной особенностью объектов обеих групп является контакт их поверхности с организмом человека — кратковременный (при работе с инструментами) или длительный (в случае использования имплантатов). Эксплуатация указанных изделий, в частности многоразовых инструментов, связана с необходимостью проведения циклических процессов дезинфекции и стерилизации, при которых они подвергаются химическому, термическому или радиационному воздействию, отрицательно влияющему на функционально-эксплуатационные показатели.

Общим обязательным требованием, предъявляемым к материалам обеих групп, в большей степени имплантируемым, является биосовместимость, или биотолерантность к ним тканей организма.

Указанные особенности существенно ограничивают перечень разрешенных инструментальных и биоинженерных конструкционных материалов, а, следовательно, и покрытий на них. В связи с изложенным проблема оптимального выбора функционально-защитных покрытий применительно к медицинским изделиям представляется актуальной.

Для ускорения поиска рациональных решений целесообразно систематизировать сведения о покрытиях, уже получивших распространение или перспективных для применения в медицинской отрасли.

При выборе покрытий для медицинских объектов, как и в случае технических деталей, необходимо учитывать ряд факторов [4], в том числе: назначение изделий, назначение покрытий, условия эксплуатации изделия, его материал, свойства и способ получения покрытий и их влияние на механические и другие характеристики основного материала, допустимость контакта металлических материалов основы и покрытий, а также экономическую целесообразность.

*Покрытия* могут быть систематизированы по нескольким основным признакам — назначению, методам получения, материалам, структуре и характеру взаимодействия с живыми тканями организма.

*Назначение покрытий.* По назначению покрытия, применяемые в медицине, целесообразно разделить на защитные, защитно-декоративные, функциональные (или специальные) и информационные.

Защитные покрытия наносят с целью увеличения коррозионной стойкости изделий. С одной стороны, они защищают основу от коррозионного повреждения, а с другой — предотвращают попадание ионов или частиц металлов в организм человека. Чаще всего защитные покрытия наносят на многоразовые медицинские инструменты, подвергающиеся наряду с функциональным воздействием процессам химической дезинфекции и стерилизации [5].

Защитно-декоративные покрытия параллельно с защитной функцией улучшают внешний вид и эстетические свойства изделий. Примером таких покрытий могут быть блестящие никелевые и хромовые слои, длительное время сохраняющие свои характеристики.

Специальные (функциональные) покрытия наносят с целью придания (или усиления) поверх-

ностям специальных свойств. Применительно к медицинским изделиям, в частности к различным хирургическим инструментам [6] (колющим, режущим, скобящим), целесообразно нанесение покрытий для повышения поверхностной твердости и износостойкости.

Для придания режущих (шлифующих) свойств на поверхности стоматологических инструментов (борах, кругах, дисках) наносят композиционное электрохимическое покрытие на основе порошков из искусственных алмазов.

Проблема повышения фрикционных показателей актуальна для зажимных инструментов (макроиглодержателей). Одним из успешных путей ее решения является использование фрикционных композиционных покрытий с алмазным или абразивным порошком [7].

Трибологические поверхностные слои наносят на изделия с целью снижения коэффициента трения. Они могут быть использованы как на хирургических инструментах (различных иглах, например), что позволяет уменьшить посттравматический эффект, так и на имплантатах, эксплуатация которых происходит в условиях трения. Высокими трибологическими показателями отличаются алмазоподобные углеродные покрытия [8], износостойкие блестящие слои хрома.

Оптические покрытия применяют для создания светопоглощающей поверхности, что актуально для нейро- и микрохирургических инструментов, работа с которыми проводится под микроскопом при искусственном освещении и сопровождается появлением световых бликов. В качестве светопоглощающих могут быть использованы слои черного хрома никеля, полученные электрохимическим способом [9], или соединения карбонитридов переходных металлов, напыляемые ионно-плазменным методом [10]. В некоторых случаях на инструментальных подложках из алюминия или нержавеющей стали возможно использование черных оксидных слоев, сформированных химическим или электрохимическим способом.

Относительно новое применение получают покрытия, выполняющие лечебную функцию [11]. Чаще всего их наносят на поверхность имплантатов для профилактики инфекционных осложнений [11–14]. В качестве бактерицидных элементов, как правило, используют серебро и медь, которые внедряют в покрытие или путем ионного напыления [14], или методом пропитки пористой структуры лекарственным средством, содержащим эти вещества [11, 12]. Лекарство может быть также антибиотиком и препаратом, оказывающим химиотера-

певтический эффект при лечении онкологических больных [15].

Для повышения стабильности фиксации эндопротезов за счет улучшения биомеханических свойств границы костной ткани и имплантатов наносят различные виды биокерамических покрытий [16].

Как правило, покрытия, используемые на медицинских изделиях и инструментах, имеют несколько функциональных назначений — усиление коррозионной стойкости и улучшение декоративного вида, повышение поверхностной твердости и износостойкости, улучшение трибологических характеристик и т.д. [17].

Информационные покрытия целесообразно наносить на медицинские изделия, чаще всего в качестве маркирующих [18]. По цвету покрытий идентифицируют изделия с одинаковыми геометрическими формами, но различающиеся составом материала или особенностями функционального назначения — например, винты с «левой» и «правой» резьбой в изделиях остеосинтеза. Цветные покрытия легко формируются электрохимическим способом на вентильных металлах и сплавах, применяемых в имплантологии — титане, тантале, ниобии.

*Методы получения покрытий.* Систематизация покрытий по настоящему признаку является самой сложной и разветвленной.

В соответствии со способом формирования покрытия подразделяются на электрохимические (катодные и анодные), газотермические, диффузионные, механические, вакуумно-плазменные, химические, физические и др. В некоторых случаях в зависимости от материалов основного изделия (подложки) и покрытия, его конструктивных особенностей и назначения может использоваться один или несколько способов. Так, например, на металлические (из нержавеющей стали) зубные протезы паяной конструкции, как минимум, наносят три слоя с использованием 2 технологий — гальванический хром и ионно-плазменные покрытия титана и нитрида титана [19].

Применимость методов формирования покрытий на медицинском инструментарии шире, чем на изделиях биоинженерного назначения (имплантатах). Это связано с особыми требованиями, предъявляемыми к материалам имплантационных покрытий и их эксплуатационной долговечности.

В идеальном варианте биоинертное покрытие на металлическом имплантате должно быть диэлектриком, химически инертным в физиологической среде организма, характеризоваться

максимальными защитными свойствами (т.е. не иметь сквозных пор) и высокой адгезионной прочностью, исключающей отслоение покрытий при знакопеременных нагрузках. Традиционные технологии (гальванические, газотермические) не обеспечивают выполнение данных требований, поэтому в ранее разработанных нормативных документах [5] исключается наличие покрытий на инструментах и имплантатах, имеющих длительное (более 6 часов) соприкосновение с организмом человека. С развитием вакуумно-плазменных технологий, позволяющих формировать покрытия различного состава (в т.ч. диэлектрики и полупроводники) с высоким показателем по адгезионной прочности, в 10...100 раз превышающим аналогичный показатель других методов, появилась возможность применения их на имплантатах [20–22]. Высокая адгезионная прочность характерна также для оксидных слоев, анодно сформированных в стационарном или микродуговом режиме на изделиях из тантала, ниобия, титана или титановых сплавов [23, 24], что позволяет успешно использовать их в биоинженерных целях.

К перспективным для изделий медицины можно отнести методы формирования поверхностных слоев с особыми свойствами путем диффузионного или имплантационного насыщения поверхности различными элементами [25, 26]. В соответствии с методами такие покрытия называют диффузионными. Не имея четко выраженной границы с основным материалом, они отличаются высокой адгезионной прочностью. Это позволяет использовать покрытия на имплантатах, эксплуатируемых в относительно жестких условиях, сочетающих трибологические, циклические и знакопеременные нагрузки. Наибольшего эффекта от таких покрытий следует ожидать на титановых биоинженерных материалах [27].

*Материалы покрытий.* В материаловедческом аспекте покрытия, которые применяют на медицинских изделиях и инструментах, делятся на три вида: металлические, неметаллические неорганические и неметаллические органические.

На медицинские инструменты, изготовленные из углеродистых сталей и латуни, чаще всего гальваническим методом наносят металлические защитные слои из никеля или хрома или того и другого одновременно [5].

Цинковые или оловянные защитные покрытия преимущественно используют на деталях оборудования, которые эксплуатируются во влажной среде (детали дезинфекционного и стерилизационного оборудования).

С развитием физических и химических методов получения покрытий в вакууме появилась возможность осаждения металлоподобных соединений из нитридов и карбидов, которые используются в качестве функциональных (износостойких) и защитных слоев не только на хирургических инструментах, но и на имплантатах различного назначения.

Неметаллические неорганические покрытия чаще всего представляют собой оксиды, которые могут формироваться или электрохимическим методом на вентильных металлах — титане, тантале, ниобии, алюминии, или путем физического распыления в вакууме (магнетронный, электронно-лучевой методы) керамических материалов и осаждения их на подложку из любого имплантационного или инструментального материала, в т.ч. нержавеющей стали, твердых сплавов и т.д.

Неметаллические органические полимерные материалы (полиуретан, износостойкий полиэтилен, силиконовый каучук, полифенилсульфид и т.п.) широко используют как монолитные биоматериалы при изготовлении различных имплантатов и инструментов [28, 29]. Применение их в качестве покрытий на металлических аналогичных изделиях известно [1], но носит ограниченный характер, что связано с невысокими физико-химическими характеристиками и, как следствие, быстрым износом полимеров. Полимерные и лакокрасочные пленки в основном наносят на изделия медицинского оборудования, не соприкасающиеся с растворами и организмом человека.

*Структура покрытий.* По структуре, строению и составу покрытия делятся на моно- и многослойные, гомогенные и композиционные, простые и комбинированные.

Однослойные покрытия используют в том случае, если материалы покрытия и основы одностипны (металл-металл) с близкими значениями коэффициента термического расширения.

Многослойные структуры реализуются в покрытиях, у которых функциональный слой по своим физико-механическим свойствам существенно отличается от материала основы, а его формирование происходит при относительно высоких температурах (при ионно-плазменном осаждении, например). В этих случаях предусматривается наличие как минимум еще одного промежуточного слоя, обеспечивающего прочную адгезионную связь с основой. Так, при нанесении износостойкого и коррозионностойкого нитрида титана на зубных протезах в качестве адгезионного слоя используют чистый титан. Для уменьшения внутренних напряжений и, в конечном счете, улучшения функционально-

эксплуатационных показателей покрытий сочетание титан + нитрид титана в некоторых случаях повторяют десятки раз.

Композиционные субстанции покрытий (сочетание двух и более фаз) применяют в основном на медицинских инструментах для усиления или создания новых функциональных свойств. В частности, на зубных борах и branшах иглодержателей используют покрытия, состоящие из зерен синтетического или натурального алмаза и металлической связки. Алмазные субмикрочастицы содержатся в качестве наполняющей фазы в хромовых блестящих покрытиях на хирургических инструментах, что способствует повышению износостойкости последних и улучшению их трибологических характеристик [30].

*Характер взаимодействия покрытий с организмом.* Аналогично классификации биоматериалов, приведенной в монографии Дубка В.А. [31], покрытия по данному признаку можно также условно разделить на четыре группы: биотоксичные, биоинертные, биоактивные и биорезорбируемые. Следует согласиться с автором в том, что между различными типами материалов, в т.ч. и покрытий, не существует резкой границы. Реакция организма на каждое из них может включать характерные элементы 4 видов взаимодействия инородных материалов и живых тканей, но в различной степени.

Максимально выраженное биотоксичное воздействие оказывают покрытия, содержащие кадмий, ванадий, никель и другие токсичные элементы, для которых при длительном контакте с живыми тканями существует опасность перехода токсичных элементов в ионизированном состоянии в ткани организма. Такие покрытия недопустимы на имплантатах, но могут использоваться на хирургических и других инструментах, кратковременно контактирующих с организмом.

Наиболее широкое применение в медицине получили биоинертные покрытия. Реакция организма на них проявляется в образовании фиброзной ткани, толщина которой увеличивается с уменьшением биоинертности материала [31]. В качестве биоинертных материалов для покрытий могут быть использованы химически стойкие керамики на основе оксидов алюминия, циркония, нитридов и карбидов тугоплавких материалов [10, 17–20], алмазоподобных субстанций [8], металлических слоев тантала и титана, формируемых вакуумно-плазменными технологиями.

Биоактивные и биорезорбируемые покрытия предназначены для применения на имплантатах при восстановлении всех видов костей. Сущность

реакции организма на такие материалы заключается в образовании непосредственных биохимических связей с ними, а в случае биорезорбируемых — замещение их собственными тканями по мере биорастворения последних.

В состав биоактивных и резорбируемых материалов входят гидроксилapatит, трикальцийфосфат или близкие к ним по составу вещества, в частности содержащие стеклофазу [1, 22, 24].

Несмотря на то, что, с точки зрения оптимизации процессов репаративного остеогенеза, биоактивные и биорезорбируемые материалы являются приоритетными в имплантологии [1, 3, 32], их широкое применение в медицинской практике в качестве покрытий осложняется рядом обстоятельств. К ним можно отнести невысокие прочностные характеристики биоактивной керамики, недостаточную адгезионную связь с основным материалом имплантата, высокую скорость деградации биорезорбируемой керамики [31] и др., что снижает надежность результатов имплантирования.

## Заключение

Приведенные данные по систематизации покрытий «медицинского профиля» не являются исчерпывающими. Они могут быть дополнены информацией о новых видах покрытий и технологий получения, расширены за счет введения других классификационных признаков. Но мы надеемся, что и в настоящей интерпретации материалы будут интересны как для специалистов медицинского материаловедения, так и для хирургов различных профилей, в т.ч. ортопедов-травматологов, занимающихся научными разработками и применением новых инструментов и конструкций медицинских изделий, в частности имплантатов. Для заинтересованных читателей может быть полезна информация из прилагаемой сводной таблицы по функционально-защитным покрытиям, уже получившим широкое распространение или перспективным для использования в медицине (таблица).

## Литература

1. Филиппенко В.А. Роль материалов и биоимплантационных покрытий в развитии проблемы эндопротезирования [Текст] / В.А. Филиппенко, Л.А. Кладченко, И.Б. Тимченко // Ортопед. травматол. — 1998. — № 3. — С. 47–52.
2. Севидова Е.К. Многоцветные инструменты с функционально-защитными покрытиями — новые возможности для медицины [Текст] / Е.К. Севидова, В.И. Здыбский, Л.В. Климович. — Информационное письмо. — X., 1996. — 12 с.
3. Бурьянов А.А. Металлические материалы для имплантатов ортопедического и травматологического назначения [Текст] / А.А. Бурьянов, Н.А. Корж, С.П. Ошкадеров // Ортопед. травматол. — 2008. — № 3. — С. 5–10.
4. Покрытия металлические и неметаллические неоргани-

- ческие. Общие требования к выбору: ГОСТ 9.303-84.
5. Инструменты медицинские металлические. Общие технические условия: ГОСТ 19126-79.
  6. Инструменты медицинские. Термины и определения: ГОСТ 25725-89.
  7. Медицинская техника в хирургии [Текст] / А.А. Шалимов, В.П. Хохолья, А.М. Бахарев и др.: ред. А.А. Шалимов, В.П. Хохолья. — К.: Здоровье, 1991. — 224 с.
  8. Properties of DLC thin film coatings on stainless steel medical guide wires [Text] / S.A. Melaughlin, B. Meenan, P. Maguire, N. Jamiesok // *Diamond and Related Materials*. — 1996. — № 5. — P. 486–491.
  9. Гальванотехника [Текст]: справ. изд.: Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, Галь и др. — М.: Металлургия, 1987. — 736 с.
  10. Hollstein F. Bio-compatible low reflective coatings for surgical tools using reactive d.c.-magnetron sputtering and arc evaporation — a comparison regarding steam sterilization resistance and nickel diffusion [Text] / F. Hollstein, P. Louda // *Surface and Coatings Technology* — 1999. — V. 121. — P. 672–681.
  11. Antimicrobial Effects of silver siloxane coatings for osteosynthetic devices [Text]: Abstracts book. 27<sup>th</sup> annual meeting of the European Bone joint Infection Society, Barcelona, 18–20 September 2008. — P. 101.
  12. Vancomycin-implant does not induce resistance development [Text]: Abstracts book. 27<sup>th</sup> annual meeting of the European Bone joint Infection Society, Barcelona, 18–20 September 2008. — P. 99.
  13. Vancomycin covalently bonded to stainless steel [Text]: Abstracts book. 27<sup>th</sup> annual meeting of the European Bone joint Infection Society, Barcelona, 18–20 September 2008. — P. 98.
  14. Ионная модификация поверхности ортопедических имплантатов в свете профилактики и лечения инфекционных осложнений [Текст] / А.В. Карлов, И.А. Хлусов, Ю.Р. Колобов и др. // *Гений ортопедии*. — 2001. — № 4. — С. 101–105.
  15. Биоматериалы в реконструкции кости после резекции по поводу опухолей [Текст] / О.Е. Вырва, Л.А. Кладченко, С.В. Малышкина, В.В. Бурлака // *Вестн. травматол. и ортоп. им. Н.Н. Приорова*. — 2004. — № 4. — С. 89–94.
  16. Биомеханические свойства самоорганизующейся границы раздела «костная ткань-имплантат с наноструктурными керамическими покрытиями» [Текст] / Ю.А. Лапцов, В.И. Калита, Д.А. Маланин // *Актуальные вопросы травматологии, ортопедии и реконструктивной хирургии: труды Астраханской госуд. медицинской академии*. — Астрахань, 2009. — Т. 38. — С. 59–61.
  17. Lei Ming-kaj. Совместное улучшение износо- и коррозионной стойкости аустенитной нержавеющей стали для биомедицины [Text] / Lei Ming-kaj // *J. Dalian Univ. Technol.* — 2001. — V. 41. — Прил. 1. — С. 65-69.
  18. О рациональности использования покрытий на биоинженерных объектах [Текст] / В.А. Филиппенко, Е.К. Севидова, И.И. Степанова и др. // *Ортопед. травматол.* — 2008. — № 4. — С. 98–100.
  19. Протезы зубные металлические с многослойными металлоподобными покрытиями «ПЗП-Композит ЮВАМ11» [Текст] / ТУ 42-2-435-84; Минздрав СССР.
  20. Hubler K. Hardness and corrosion protection enhancement behavior of surfaces treated with ceramic thin films [Text] / K. Hubler // *Surface and Coat. Technol.* — 1999. — V. 149. — P. 1111–1115.
  21. Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams [Text] / I.G. Brorn, A. Anders, M.R. Diskinson et al. // *Surface and Coat. Technol.* — 1999. — V. 112, Iss. 1–3. — P. 271–277.
  22. Blojer D.R. Fabrication and characterization of a bioactive glass coating on titanium implant alloys [Text] / D.R. Blojer, I.M. Gomezvega, E. Saiz // *Acta Mater.* — 1999. — V. 47, Iss. 5–16. — P. 4221–4224.
  23. Fabrice F. Oxydation anodique et passivation du titane application aux implants [Text] / F. Fabrice // *Galvano-organo-trait surface*. — 2000. — V. 69, Iss. 703. — P. 361–363.
  24. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications [Text] / J.P. Schrechenn-Bach, G. Marx, F. Schlottig et al. // *Mater. Sci. Mater. Med.* — 1999. — V. 10, Iss. 8. — P. 453–457.
  25. Improved wear and corrosion performance of nitrogen ion implanted titanium alloys for medical implants [Text] / F. Shinji, N. Kaoru, T. Harushige, O. Toshimitsee // *J. Miner. Metals and Mater. Soc.* — 2000. — V. 52, Iss. 11. — P. 92–93.
  26. Effect of nitrogen ion implantation on the corrosion resistance of OT4-0 titanium alloy in 0,9% NaCl environment [Text] / D. Krupa, J. Baczkiwicz, E. Jerierska, J. Mizera // *Surface and Coat. Technol.* — 1999. — V. 111, Iss. 1. — P. 86–91.
  27. Охота Г. Корозійно-механічна міцність іоно-імлантованого титанового сплаву ВТ-16 [Текст] / Г. Охота // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. — 2008. — № 7. — С. 263–267.
  28. Thaler D. Plastics “medical grade” [Text] / D. Thaler, N. Bohnisch // *Kunststoffe*. — 2009. — V. 90, Iss. 10. — P. 232–234.
  29. Липатова Т.Э. Полимеры в эндопротезировании [Текст] / Т.Э. Липатова, Г.А. Пхакадзе. — К.: Наукова думка, 1983. — 57 с.
  30. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий [Текст] / В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат // *Сверхтвердые материалы*. — 2000. — № 1. — С. 84–95.
  31. Дубок В.А. Биокерамика — вчера, сегодня, завтра [Текст] / В.А. Дубок // *Порошковая металлургия*. — 2000. — № 7/8. — С. 69–87.
  32. Корж Н.А. Имплантационные материалы и остеогенез. Роль оптимизации и стимуляции в реконструкции кости [Текст] / Н.А. Корж, Л.А. Кладченко, С.В. Малышкина // *Ортопед. травматол.* — 2008. — № 4. — С. 5–14.